

**Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias**

Sección de Ingeniería Química



**Desarrollo de catalizadores de
metales preciosos soportados para
la hidrodecloración en fase gas de
clorometanos y sus mezclas**

Tesis Doctoral

**Alejandra Arévalo Bastante
Madrid, 2017**

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



**Desarrollo de catalizadores de
metales preciosos soportados para
la hidrodecloración en fase gas de
clorometanos y sus mezclas**

MEMORIA

que para optar al grado de

DOCTOR

Presenta:

Alejandra Arévalo Bastante

DIRECTORES: Dra. Luisa M^a Gómez Sainero
Dra. M^a Ariadna Álvarez Montero

Madrid, 2017

Dña. Luisa M^a Gómez Sainero, Profesora Titular de Universidad
y Dña. M^a Ariadna Álvarez Montero, Profesora Ayudante Doctor,
ambas profesoras de la Sección Departamental de Ingeniería
Química, perteneciente al Departamento de Química Física
Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Desarrollo de
catalizadores de metales preciosos soportados
para la hidrodecloración en fase gas de
clorometanos y sus mezclas”, presentado por
Dña. Alejandra Arévalo Bastante, ha sido
realizado bajo su dirección, en los laboratorios
de la Sección Departamental de Ingeniería
Química, en la Universidad Autónoma de
Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos
de originalidad y rigor científico necesarios para
ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente
informe en Madrid, a 14 de marzo de 2017.

Luisa M^a Gómez Sainero

M^a Ariadna Álvarez Montero

La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico del *Ministerio de Economía y Competitividad* (MICINN) a través de los proyectos CTM2011-28352 y CTM2014-53008-R, y gracias a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI) del MICINN (Referencia BES-2012-054393).

*A mi familia,
mi compañero de vida y
amigos*

“Es de bien nacidos, ser agradecidos”

Por tanto... GRACIAS!

La realización de la presente Memoria ha sido posible gracias al apoyo económico prestado a través de los proyectos CTM2011-28352 y CTM2014-53008-R del *Ministerio de Economía y Competitividad*, y a la beca de Formación de Personal Investigador (FPI) concedida por dicho organismo. Mi agradecimiento por estas ayudas institucionales.

En primer lugar, quería agradecer a mis directoras de Tesis, *Luisa y Ari*, por el trabajo conseguido a lo largo de estos años y la ayuda recibida por su parte, y por haberme aportado múltiples conocimientos y aptitudes en el mundo de la investigación y la hidrodechloración (cosa que hasta entonces desconocía...). Gracias también por las oportunidades que me habéis permitido tener en diversos congresos, en los que además de aprender, he podido disfrutar de muchos lugares, como Sevilla (mi primer congreso), Málaga, Jarandilla de la Vera, Kazan, Alicante... entre otros y, para culminar, el gran viaje a los Estados Unidos. Gracias a Ari también por esos “viernes locos” que pasamos en la cafetería de la universidad los primeros años, me sentí muy bien acogida.

Agradecer a todos los compañeros de la *Sección de Ingeniería Química*, que de algún modo u otro me han aportado cosas a lo largo de estos años. Quiero agradecer a *Juan José* la

constancia que tiene en revisar nuestros trabajos. Gracias por tus comentarios y consejos. También quiero agradecer a *Jorge y María* por la ayuda que me brindaron desde el principio, tanto en el laboratorio como en cualquier duda que pudiera tener, por sus aportaciones a mis trabajos y por permitirme colaborar en los suyos. Gracias también al trabajo realizado en simulación por parte de *Salama y Pepe*. También quiero agradecer a *Luis* toda la labor que ha hecho y hace como técnico de laboratorio: por cambiarme esas balas de gases que tanto nos traían de cabeza y por ayudarme en todo tema de pedidos. Gracias!

Y bueno... qué decir de mis compis de labo... de mi IQ-1 y de mis "bichitos". Muchísimas gracias por hacerme el camino mucho más fácil. Gracias *Jesús*, por esos momentos de ayuda (de profe) y por esos momentazos de cerve, de comidas de navidad, etc. en resumen, de risas, muchas risas. Gracias *Ani*, qué haría sin ti eh canija... Muchísimas gracias por demostrarme que existe la amistad, por nuestros más y nuestros menos, por nuestras tardes en el despacho, por nuestras salidas por Segovia (me lo conozco ya con los ojos cerrados jeje), por todos los viajes que hemos hecho juntas, por compartir conmigo tantas cosas y que espero que sigamos compartiendo, por todos estos años y muchos más xurrinal! Gracias *Estheruki*, mi gema, llegaste en mi última etapa y aún así te he cogido tanto cariño que creo que no te vas a poder librar de San/Sandri/Ale/Alejandra por mucho tiempo. Gracias

por entenderme, gracias por ser tan igual que yo y gracias por ser tan bonita! Además me quedo con tu frase: **"El esfuerzo solo es ahora. Los resultados serán para siempre"**. Y meto en el saco de "supertontis", además de los anteriores, a la señorita *Alise* (mi pijina/hija del alcalde), a *Ismi* (*hello its me*), a *Cahlos* (mi compi de hidrodecloración sevillano y olé), a *Lu* (cuando te aburras, ya sabes que podemos contar nanopartículas...) y a *Antonio* (mi otro compi de hidrodecloración). Gracias por nuestras muchas risas y momentos vividos, y que espero que no se acaben... Quiero darle las gracias también por acompañarme estos años y ayudarme en ciertos momentos a *Cris*, *Cristian* y, en especial, a *Pepelu*, mi supercompi de carrera al cual tengo especial cariño por todos los años vividos, de los cuáles todos son buenos recuerdos, eres una grandísima persona. A todos, GRACIAS CHICOS!

GRACIAS también a los que siguen conmigo antes de adentrarme a este mundillo y a ese estrés, por estar antes, durante y sé que seguirán después. Y tengo que mencionar también a la "*lianta number one*", mi *Tam*, una persona muy especial que me vino en el mejor momento para alegrarme los días con sus locuras. Mil gracias por sacarme siempre una sonrisa!

Y me dejo lo mejor para el final... Mi más sincero agradecimiento a mi familia por haber estado, estar y sé que estarán siempre conmigo, apoyándome. Sé que han estado en todas mis alegrías, pero también han aguantado mis agobios y, me demuestran día a

día que no hay familia mejor. Papá, mamá, *Evi*, *Sergi*, "cuñis", *Vic* (mi princesita), *Ricky* (mi gordo peludo), *Coco*... OS QUIERO! En especial, quería destacar lo grande que es mi madre, que siempre ha estado cuando la necesitaba y ha sido la mejor terapia que he tenido. GRACIAS MAMÁ! Y, como no, agradecer al destino por cruzarme en tu camino, *JAVI*. Otro miembro más de la familia, y pilar fundamental en mi vida. Mi chico, mi gordo, mi mitad... gracias por estar siempre en las buenas y en las malas, por alegrarme los días, por compartir conmigo el día a día, por aceptarme tal y como soy, por quererme tanto y hacerme tan feliz... por todo eso y mucho más, TE QUIERO! Si hemos superado la tesis juntos... ya podemos con todo jejeje.

CONTENIDO

CONTENIDO

RESUMEN	1
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1-19
1.1 LOS CLOROMETANOS Y EL MEDIO AMBIENTE	1-21
1.1.1 <i>Impacto ambiental de los clorometanos</i>	1-22
1.1.2 <i>Fuentes de emisión</i>	1-24
1.1.3 <i>Legislación</i>	1-26
1.2 TRATAMIENTO DE CORRIENTES GASEOSAS CONTAMINADAS POR COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS	1-29
1.3 HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE EFLUENTES GASEOSOS.....	1-32
1.4 MATERIALES EMPLEADOS COMO SOPORTE	1-34
1.4.1 <i>Carbón activo</i>	1-35
1.4.2 <i>Zirconias dopadas superácidas</i>	1-37
1.4.3 <i>Óxido mixto de cerio y samario</i>	1-39
1.5 HISTORIA Y ESTADO ACTUAL DE LA HIDRODECLARACIÓN CATALÍTICA EN FASE GAS.....	1-40
1.6 OBJETIVOS.....	1-50
CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA	2-56
2.1 MATERIALES EMPLEADOS	2-57
2.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	2-58
2.2.1 <i>Catalizadores soportados sobre carbón activo</i>	2-59
2.2.2 <i>Catalizadores soportados sobre zirconia sulfatada</i>	2-61
2.2.3 <i>Catalizadores soportados sobre óxido mixto Ce-Sm</i>	2-62

2.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	2-63
2.3.1	<i>Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)</i>	2-65
2.3.2	<i>Adsorción/desorción de N₂</i>	2-65
2.3.3	<i>Difracción de rayos X de policristal (DRXP)</i>	2-67
2.3.4	<i>Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)</i>	2-68
2.3.5	<i>Quimisorción de CO</i>	2-69
2.3.6	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	2-71
2.3.7	<i>Reducción a temperatura programada (TPR)</i>	2-72
2.4	MEDIDA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	2-73
2.4.1	<i>Instalación experimental</i>	2-73
2.4.2	<i>Procedimiento experimental</i>	2-77
2.5	MÉTODOS COMPUTACIONALES	2-78
2.6	EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS.....	2-80
2.6.1	<i>Conversión de clorometano (X)</i>	2-81
2.6.2	<i>Actividad por átomo de metal expuesto (TOF)</i>	2-81
2.6.3	<i>Grado de dechloración (DCI)</i>	2-82
2.6.4	<i>Selectividad hacia un producto "i" (S_i)</i>	2-82

CAPITULO 3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN EN LA HDC DE DCM CON CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVO.. 3-85

3.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	3-87
3.1.1	<i>Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C</i>	3-87
3.1.2	<i>Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)</i>	3-88
3.1.3	<i>Quimisorción de CO</i>	3-89
3.1.4	<i>Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)</i>	3-91
3.1.5	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	3-94
3.1.6	<i>Difracción de rayos X de policristal (DRX)</i>	3-99

3.2	ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	3-102
3.2.1	<i>Pt/CE</i>	3-102
3.2.2	<i>Pd/CE</i>	3-107
3.2.3	<i>Rh/CE</i>	3-112
3.2.4	<i>Ru/CE</i>	3-117
3.2.5	<i>Análisis de la relación estructura-reactividad</i>	3-120
 CAPITULO 4. OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS PT-PD SOPORTADOS SOBRE ZIRCONIA SULFATADA 4-125		
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	4-126
4.1.1	<i>Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C</i>	4-126
4.1.2	<i>Reducción a temperatura programada (TPR)</i>	4-127
4.1.3	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	4-128
4.1.4	<i>Difracción de rayos X de policristal (DRX)</i>	4-131
4.1.5	<i>Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)</i>	4-133
4.2	ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	4-138
4.2.1	<i>HDC de DCM</i>	4-139
4.2.2	<i>HDC de TCM</i>	4-145
 CAPITULO 5. HDC DE MEZCLAS DE CLOROMETANOS 5-150		
5.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PT/CM	5-151
5.1.1	<i>Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C</i>	5-151
5.1.2	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	5-154
5.1.3	<i>Quimisorción de CO</i>	5-157
5.1.4	<i>Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)</i> 5-158	
5.1.5	<i>Difracción de rayos X de policristal (DRX)</i>	5-160
5.2	HDC DE MEZCLAS DE DICLOROMETANO Y CLOROFORMO	5-162
5.2.1	<i>Estudios preliminares</i>	5-162
5.2.2	<i>Estudio de las mezclas DCM-TCM con Pt/CM</i>	5-164
5.3	HDC DE MEZCLAS MCM-DCM-TCM-TTCM	5-182

CAPITULO 6. HDC DE CLOROMETANOS CON CATALIZADORES METÁLICOS	
SOPORTADOS SOBRE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$	6-188
6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	6-189
6.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$	6-189
6.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR).....	6-192
6.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	6-193
6.1.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	6-196
6.2 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	6-200
6.2.1 HDC de DCM	6-202
6.2.2 HDC de TCM.....	6-208
CONCLUSIONES.....	219
BIBLIOGRAFÍA	228
ANEXO I: NOMENCLATURA	260
ANEXO II: TABLAS Y FIGURAS.....	266
AII.1. LISTADO DE TABLAS	266
AII.2. LISTADO DE FIGURAS	269
ANEXO III: DIFUSIÓN DE RESULTADOS	277
AIII.1. CONTRIBUCIONES A CONGRESOS	277
AIII.2 PUBLICACIONES EN REVISTAS	286

RESUMEN

RESUMEN

La contaminación atmosférica viene siendo un problema de la sociedad y el medio ambiente desde que se empezaron a desarrollar diversas industrias para abastecer nuestras necesidades, generándose una gran diversidad de contaminantes. Debido a su elevada toxicidad y carácter cancerígeno, a su contribución a la destrucción de la capa de ozono y a su implicación en el calentamiento global de la Tierra y en la formación del *smog* fotoquímico, los compuestos organoclorados, en particular el diclorometano (DCM) y el cloroformo (TCM), se consideran uno de los grupos contaminantes que más preocupación han despertado en las últimas décadas. Por todo

ello, la legislación relativa a su emisión al medio ambiente es cada vez más restrictiva, y difícilmente pueden cumplirla la mayoría de infraestructuras operativas. Por eso es necesario, en aquellos casos en los que no sea posible su sustitución por otros compuestos menos tóxicos, el desarrollo de técnicas de tratamiento y eliminación eficaces y viables sobre los efluentes industriales antes de su emisión al medio ambiente.

La técnica más utilizada para la eliminación de estos compuestos es la incineración, pero mediante este tratamiento se pueden generar compuestos más contaminantes que el organoclorado original, como dioxinas y furanos. Sin embargo, la hidrodecloración catalítica (HDC) se ha presentado como una tecnología prometedora en el tratamiento de las corrientes residuales con compuestos organoclorados en los últimos años. La presente Memoria de Tesis Doctoral se centra en profundizar en el estudio de la hidrodecloración en fase gas de los clorometanos con diferentes catalizadores metálicos soportados.

Para minimizar la emisión de estos compuestos a la atmósfera a partir de la HDC, se han ido desarrollando diferentes catalizadores sólidos basados en metales soportados. En trabajos anteriores, los catalizadores más destacados en la hidrodecloración catalítica en corrientes gaseosas con clorometanos resultaron ser los catalizadores de platino y paladio soportados sobre carbón activo (Pt/C y Pd/C) y algunos bimetálicos de estos metales soportados en carbón activo y zirconia sulfatada. Destacan la elevada estabilidad del Pt/C y el bimetálico de Pt:Pd(1:3) soportado sobre zirconia sulfatada, Pt-

Pd(1:3)/SZ. Además, se encontraron diferencias significativas en la actividad y estabilidad entre unos catalizadores y otros en función de las propiedades físico-químicas que les proporcionaban la fase activa, el soporte y/o el método de preparación de los mismos.

En este sentido, se encontró que el estado de oxidación del metal tenía fuerte relevancia en el comportamiento del catalizador. Éste se modificó a partir de la temperatura de reducción de los catalizadores de platino, paladio, rodio y rutenio soportados sobre un carbón activo comercial (*Erkimia*, CE), con un contenido metálico del 1% (en peso), y se estudiaron las propiedades catalíticas de cada uno de ellos en la hidrodecloración gaseosa de diclorometano. El rango de temperaturas de reducción de los catalizadores estudiado fue de 250 a 450 °C, y se emplearon en la HDC de 1000 ppmv de DCM, con un caudal de gas total de 100 cm³N min⁻¹ y una relación molar de H₂/DCM de 100. La presión fue la atmosférica en todos los ensayos realizados, y las temperaturas de reacción ensayadas fueron de 150 a 250 °C, con un tiempo espacial empleado de 0,6 kg·h mol⁻¹.

Todos los catalizadores resultaron activos para la reacción de HDC de DCM a las diferentes temperaturas de reducción en las condiciones ensayadas. Además, a partir de la caracterización de los catalizadores, se encontraron diferencias significativas con la temperatura de reducción en la evolución del estado de oxidación y el tamaño de partícula del metal, así como de las propiedades catalíticas.

A partir de los resultados de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), el paladio resultó más propenso a la sinterización, con tamaños de partícula medios de 2,5 nm cuando se redujo a 250 °C, y de 6,0 nm cuando se redujo a la mayor temperatura. Mientras que en el resto (platino, rodio y rutenio), la temperatura de reducción no tuvo prácticamente efecto en el tamaño de las partículas, mostrando partículas pequeñas con un tamaño medio de entorno a 2 nm.

Como era de esperar, la proporción de metal en estado cero-valente (M^0 , M=metal) aumentaba conforme aumentaba la temperatura de reducción, siendo este efecto más notable en los catalizadores de Pt/CE y Pd/CE.

Con Pt/CE, la temperatura de reducción tenía un efecto positivo en la actividad de HDC de DCM, obteniéndose mayores conversiones (de 36% a 50% a 250 °C de reacción), grado de decoloración total (de 34% a 48% a 250 °C de reacción) y actividad por átomo expuesto (*turnover frequency*, TOF) (de 2,1 h⁻¹ a 9,7 h⁻¹ a 150 °C de reacción) al aumentar la temperatura de reducción. Estos resultados se justificaron por la mayor proporción de especie cero-valente del platino (Pt⁰), que en trabajos anteriores se demostró que es la más activa en catalizadores de Pt.

En el caso del Pd/CE, el efecto de la temperatura de reducción en la actividad resultó contrario al del Pt/CE. El aumento de la temperatura de reducción del Pd/CE, generó un descenso en la conversión de DCM (de 29% a 84% a 250 °C de reacción) y decoloración global (de 27% a 80% a 250 °C de reacción), debido fundamentalmente al descenso brusco en la dispersión de

las partículas de paladio y descenso de la proporción de especie electro-deficiente ($\text{Pd}^{\text{n+}}$), que en este catalizador resulta ser la especie más activa en HDC, como sugirieron los resultados de trabajos previos. El descenso de la especie electro-deficiente del paladio con la temperatura de reducción también dio lugar a un descenso del TOF, de $9,1 \text{ h}^{-1}$ a 250°C a $4,1 \text{ h}^{-1}$ a 450°C .

Con Rh/CE y Ru/CE no se encontraron diferencias significativas en la actividad de HDC de DCM con la temperatura de reducción, obteniendo valores similares de conversión (de 98% a 99% con Rh y de 70% a 70,5% con Ru, a 250°C), decloración global (de 95% a 97% con Rh y de 62% a 66% con Ru, a 250°C) y TOF (de $8,1 \text{ h}^{-1}$ a $8,2 \text{ h}^{-1}$ con Rh y de $3,3 \text{ h}^{-1}$ a $3,6 \text{ h}^{-1}$ con Ru) en todo el rango de temperaturas de reducción. Este comportamiento se atribuía a que no se observaron cambios significativos ni en el tamaño de partícula ni en el estado de oxidación de ambos metales.

El producto de reacción principal con todos los catalizadores fue el metano. Las selectividades a metano fueron superiores al 85%, 63%, 64% y 42% con Pt/CE, Pd/CE, Rh/CE y Ru/CE, respectivamente. Se formaron también menores cantidades de monoclorometano ($S_{\text{MCM}} < 36\%$ en todos los casos) y, además, con Pd/CE, Rh/CE y Ru/CE también se obtuvieron selectividades hacia hidrocarburos de más de un átomo de carbono (etano, etileno, propano, n-butano...). Esto está de acuerdo con lo observado en trabajos anteriores, donde se vió que la especie electrodeficiente favorece la formación de estos compuestos, y estos catalizadores presentaron mayor proporción de esta especie.

Las selectividades a hidrocarburos de más de un átomo de carbono (C2+) con estos tres últimos catalizadores fueron inferiores al 22% en todos los casos.

Además, el aumento de la temperatura de reducción en Pt/CE, generó un ligero aumento de la selectividad a metano, en detrimento de la de MCM, debido a la mayor proporción de especie cero-valente del platino. Sin embargo, en el caso del Pd/CE, se observó un claro aumento de la selectividad hacia MCM disminuyendo la decloración con la temperatura de reducción. Por último, las selectividades permanecieron prácticamente constantes con la temperatura de reducción con el catalizador de Rh/CE.

A continuación, se estudió el comportamiento en la HDC de DCM y TCM de catalizadores bimetálicos con distintas proporciones de platino y paladio soportados sobre zirconia sulfatada ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, SZ), con un contenido metálico total de 0,5% (en peso). La evaluación del comportamiento de los catalizadores preparados sobre este soporte se realizó para corrientes de clorometanos de 1000 ppmv, con un caudal total de gas de $100 \text{ cm}^3\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$, a un tiempo espacial de $0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, en el rango de temperaturas de 150 a 250 °C y presión atmosférica. Se analizaron la actividad, la estabilidad y la selectividad hacia los productos de reacción en cada caso.

La alta acidez del soporte de SZ permitió obtener catalizadores con pequeños tamaños de partícula, lo que favorecía la actividad y estabilidad en las condiciones ensayadas. Los catalizadores bimetálicos mostraron mayor actividad y

estabilidad en la HDC de DCM que los monometálicos, debido a un efecto sinérgico de la combinación de ambas fases activas, habiendo sido comprobado por STEM la presencia de partículas bimetalicas. Además, también se pudo comprobar que los catalizadores Pt-Pd(1:1)/SZ y Pt-Pd(1:3)/SZ resultaron más activos, alcanzando conversiones iniciales de DCM entre 80-90% a 250 °C. Esto se puede atribuir a la presencia de una concentración similar de ambos metales en la superficie del catalizador, determinado por espectroscopía XPS, además de la mayor facilidad del paladio de romper el enlace C-Cl.

En concreto, el catalizador con mayor proporción de paladio en su estructura (Pt-Pd(1:3)/SZ) resultó ser el más efectivo en la HDC de DCM, y se probó en la HDC de TCM en las mismas condiciones. Se obtuvieron conversiones de TCM significativamente superiores a las obtenidas en DCM, debido a la mayor reactividad del cloroformo. Se obtuvieron conversiones elevadas incluso a la menor temperatura de reacción (150 °C), alcanzando un 97% de conversión a los 250 °C.

Las selectividades obtenidas en la HDC de DCM con todos los catalizadores siguieron tendencias similares. Se obtuvieron entre un 75-95% de selectividad hacia los productos no clorados, en función del catalizador, a 250 °C. En concreto, las selectividades a metano fueron superiores al 55% en todos los casos. El único producto no clorado obtenido fue el MCM, con selectividades menores al aumentar la temperatura de reacción.

En la HDC de TCM, las selectividades a los productos clorados fueron muy bajas (aproximadamente 1,8% a 250 °C), lo

que llevó a una elevada decloración global, siendo de nuevo el metano el principal producto de reacción, con selectividades alrededor del 80%. También se obtuvieron cantidades significativas de etano y propano, especialmente del primero (mayores al 12% a 250 °C).

Con estos resultados, se confirmó la eficacia del catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ tanto en la HDC de DCM como de TCM, con altas conversiones, decloraciones y buena estabilidad en el tiempo de reacción. Por tanto, se seleccionó este catalizador junto con uno de platino soportado sobre carbón activo comercial (*Merck*, CM), con el mismo contenido metálico total que el catalizador bimetalico (0,5% en peso) para estudiar la efectividad de la HDC en mezclas de DCM y TCM. Esto se había estudiado escasamente hasta entonces y resultaba interesante desde el punto de vista de las corrientes residuales reales, las cuáles contienen diversos contaminantes, de los cuales DCM y TCM son los más importantes. Se realizó un estudio preliminar de la HDC de la mezcla equimolar (500 ppmv DCM + 500 ppmv TCM). Las condiciones empleadas para el estudio fueron un tiempo espacial de $1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y 250 °C. Ambos catalizadores resultaron efectivos en la HDC de la mezcla, dando buenos resultados de conversión y decloración iniciales (100% de conversión de TCM, 40% de DCM y 75% de decloración global). Sin embargo, el catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ sufría una desactivación importante con el tiempo en reacción, cosa que no ocurrió con el catalizador Pt/CM, por lo que se seleccionó éste último para profundizar el estudio en la HDC de mezclas.

Se realizó un estudio más exhaustivo de la HDC de mezclas de clorometanos con catalizadores de platino soportado sobre carbón activo (Pt/CM), con contenidos en Pt de 0,5 a 2,0% (en peso). Se analizó además el efecto de distintas condiciones de operación en la HDC de mezclas de DCM y TCM: proporción de ambos reactivos en la corriente de alimentación, relación molar de H_2/CM (10-100), temperatura de reacción (150-250 °C), tiempo espacial (0,08-1,73 $kg \cdot h \cdot mol^{-1}$) y concentración inicial de la corriente (1000-4000 ppmv).

Los catalizadores de Pt/CM resultaron ser activos y estables en la HDC de las mezclas de DCM y TCM, aunque se pudo observar cierta inhibición en la conversión de ambos compuestos con respecto a la HDC de los clorometanos individuales, ya que ambos competían por los mismos centros activos. Sin embargo, esta inhibición se hizo prácticamente despreciable a 250 °C. La conversión de TCM en las mezclas de distinta composición tendía a disminuir al aumentar la concentración inicial de DCM, mientras que la de DCM se mantuvo en valores similares (entorno al 50% a 250 °C, 1,2 $kg \cdot h \cdot mol^{-1}$ y H_2/CM de 100), debido a que el DCM además de reaccionar, podría estar formándose a partir del TCM.

El efecto de las condiciones de operación se estudió para la HDC de la mezcla equimolar de DCM y TCM. La conversión de TCM para todos los contenidos de Pt fue del 100%. Tanto la conversión de DCM como el TOF aumentaron con el contenido en platino. Estos catalizadores mostraron una proporción de especies cero-valentes (Pt^0) mayor según aumentaba el contenido

de platino, lo que podría explicar ese aumento en el TOF de DCM, ya que, como se vió anteriormente, es la especie más activa en este catalizador. La conversión de DCM se incrementó, cuando el resto de condiciones de operaciones de reacción (relación molar H_2/CM , tiempo espacial, temperatura de reacción y concentración inicial de clorometanos) se incrementaron, al igual que ocurría en la HDC de los clorometanos individuales, llegándose a alcanzar conversiones de DCM cercanas al 100% cuando se realizaban los ensayos a los valores más elevados de estas condiciones.

En todos los ensayos realizados, el producto de reacción mayoritario fue el metano, con selectividades por encima del 80%. Se obtuvieron pequeñas cantidades de etano (alrededor de un 1,5%) a las condiciones de operación más suaves. Como producto clorado se obtuvo MCM y, posiblemente, DCM, aunque no se pudo cuantificar. La selectividad a los productos de reacción sugirió un esquema de reacciones paralelas, donde los productos obtenidos fueron productos de reacción primarios.

Los resultados de mezclas resultaron muy satisfactorios, llegando a conseguir una decloración casi completa en la mezcla equimolar de 1000 ppmv de DCM y TCM con el catalizador Pt/CM con un contenido en Pt del 2% (en peso) a 250 °C, con un tiempo espacial de $1 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y una relación molar H_2/CM de 25. El catalizador también resultó efectivo para la mezcla de los cuatro clorometanos, alcanzándose decloraciones globales del 70% a 250 °C, obteniéndose metano como producto mayoritario.

Como último objetivo de la presente Tesis Doctoral, se quiso estudiar un soporte adecuado para obtener catalizadores con el

metal en estado cero-valente o metálico (M^0), ya que se ha visto anteriormente que es la especie más estable en la reacción de HDC. Para ello se empleó un soporte basado en óxido de cerio y samario, $(CeO_2)_{0,8}(Sm_2O_3)_{0,2}$. Se prepararon catalizadores con un contenido del 1,0% (en peso) de Pt, Pd, Rh y Ru soportados sobre este material y se emplearon en la HDC individual en fase gas de 1000 ppmv de DCM y TCM, en un rango de tiempos espaciales entre 0,4 y 1,73 $kg \cdot h \cdot mol^{-1}$, 250 °C de temperatura y relación molar H_2/CM de 100, para un caudal total de gas de 100 $cm^3N \cdot min^{-1}$.

A partir de la caracterización de los catalizadores mediante XPS, se determinó que en todos los casos la especie metálica (M^0) era la predominante en la superficie de los catalizadores, como se buscaba, observándose una proporción de la misma por encima del 86%. Además, en las imágenes obtenidas por HR-TEM para los catalizadores de Pd y Rh, se observó que estos catalizadores presentaban pequeños tamaños de partícula (alrededor de 3 nm) con una elevada dispersión de la especie activa.

Todos los catalizadores se mostraron activos en la HDC de DCM a un tiempo espacial de 1,2 $kg \cdot h \cdot mol^{-1}$, siendo el catalizador Rh/Ce-Sm el que presentó la conversión de DCM más elevada (100%), seguido por los catalizadores Ru/Ce-Sm (69%), Pd/Ce-Sm (66%) y Pt/Ce-Sm (21%). El orden de reactividad para Rh, Ru y Pd se puede deber al orden en que está favorecida la disociación del DCM en estos metales $Rh > Ru > Pd$, de acuerdo a los estudios de simulación molecular. Sin embargo, la anómalamente baja conversión de DCM con Pt/Ce-Sm sea probablemente debida a

una baja superficie accesible del metal en este catalizador, debido a su baja dispersión.

También se analizó la decloración global, la cuál fue casi completa con el catalizador de Rh/Ce-Sm, seguido de una decloración del 86% con Pd/Ce-Sm, siendo la decloración más baja obtenida con el catalizador de Pt/Ce-Sm (21%), en la HDC de DCM ($1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, 250°C).

Al comparar los valores de conversión, decloración global y selectividades obtenidos con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ con los obtenidos en trabajos anteriores sobre carbón activo, se obtuvieron valores superiores de conversión y decloración con los catalizadores soportados sobre carbón activo, sobre todo en los catalizadores de Pt y Pd. Sin embargo, los catalizadores soportados sobre CA, a excepción del Pt/C, mostraron una gran desactivación en la HDC de DCM.

La HDC de DCM con Pt/Ce-Sm, Pd/Ce-Sm, Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm en las condiciones ensayadas fue selectiva fundamentalmente hacia productos no clorados, obteniendo pequeñas cantidades de MCM. Excepto en el caso del catalizador de platino, el metano fue el producto mayoritario, obteniéndose mayor selectividad a metano que con los catalizadores soportados sobre carbón activo, debido a la mayor proporción de especie cero-valente. El catalizador de platino presentó una dispersión muy baja, lo que podría explicar la mayor selectividad a productos de más de un átomo de carbono con este catalizador.

Cuando se estudió la HDC de TCM, se encontró un comportamiento diferente, los catalizadores Pt/Ce-Sm y Pd/Ce-Sm resultaron los más activos, alcanzándose conversiones de 92% y 78%, respectivamente. Por otra parte, los catalizadores de Pt, Rh y Ru sufrieron una pérdida de actividad con el tiempo de operación. Sin embargo, esta desactivación no se vió con el catalizador de Pd, que resultó muy estable. La desactivación siguió el orden $Ru/Ce-Sm > Rh/Ce-Sm > Pt/Ce-Sm > Pd/Ce-Sm$. La mayor estabilidad del catalizador de Pd/Ce-Sm cuando se compara con el catalizador Pd/C se puede atribuir a su mayor proporción de especie cero-valente, siendo significativamente más baja la cantidad de Pd^{n+} , especie que promueve la adsorción disociativa del clorometano y, por lo tanto, el envenenamiento de los sitios activos. La desactivación de los catalizadores se justifica por la entalpía de disociación más favorable (más negativa) del cloroformo ($Ru^0 > Rh^0 \gg Pt^0 \gg Pd^0$). La elevada reactividad del cloroformo asociada a una menor proporción de hidrógeno disponible (debido a la menor disociación del H_2 en los casos del Ru y el Rh), llevan a la formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono. Estos se pueden adsorber en la superficie del catalizador, taponando los centros activos y dando lugar a la desactivación del mismo.

Al igual que en la HDC de DCM, el metano fue el producto de reacción mayoritario en la reacción con TCM. Esta selectividad también fue más elevada que con los catalizadores soportados sobre carbón activo. Se obtuvieron selectividades a compuestos de más de un átomo de carbono más elevadas que en la HDC de DCM, debido a la mayor reactividad del TCM.

En este trabajo, se ha conseguido un catalizador de paladio (Pd/Ce-Sm) efectivo en la HDC de DCM y TCM con gran estabilidad con el tiempo de reacción, obteniendo una decloración global del TCM total a un tiempo espacial de $1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y 250°C , debido a la mayor proporción de especie cero-valente del paladio sobre el soporte $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$.

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica viene siendo uno de los principales problemas de la actualidad desde hace años, debido al gran impacto sobre el medio ambiente y la salud humana. La contaminación proviene de distintos compuestos y diversas fuentes, y ha ido aumentando la emisión de contaminantes debido al avance en las tecnologías y la mayor productividad en industrias. En concreto, la industria química y farmacéutica se encargan de generar numerosos productos de gran utilidad para satisfacer nuestras necesidades, con la consecuente mejora de la calidad de vida. Sin embargo, generan, a su vez, productos indeseados perjudiciales para el medio ambiente.

La protección y conservación del medio ambiente ha sido una de las principales inquietudes de la Unión Europea desde que a mediados del siglo XX se aprobara la primera Directiva de carácter ambiental. En **1987** se firmó el *Protocolo de Montreal* para controlar las emisiones de compuestos que deterioran la capa de ozono, lo que lleva a los países europeos a fijar legislaciones cada vez más estrictas en las emisiones de contaminantes. Diez años más tarde, se firmó el *Protocolo de Kyoto* por las Naciones Unidas sobre el cambio climático, limitando cada vez más las emisiones. A partir de estas reuniones internacionales, se genera una mayor presión en la emisión de contaminantes en el sector industrial haciendo necesaria la modificación de numerosos procesos industriales y el desarrollo de nuevos tratamientos de contaminantes, lo que conlleva un coste adicional al sector. Desde entonces, se han ido desarrollando diferentes métodos de tratamiento de los efluentes contaminantes (atmósfera, agua y suelos) intentando encontrar la tecnología más limpia, efectiva y económicamente viable posible para la eliminación y minimización de los mismos.

La presente Tesis Doctoral se centra en reducir las emisiones a la atmósfera de compuestos organoclorados, en concreto los clorometanos, especies contaminantes que se siguen utilizando actualmente en diversas aplicaciones industriales, y por las que se ha incrementado la preocupación en los últimos años debido a sus propiedades tóxicas y carcinogénicas, cumpliendo la política y legislación de la Unión Europea.

1.1 Los clorometanos y el medio ambiente

Los clorometanos son compuestos orgánicos volátiles (COV's) pertenecientes a la familia de haloalcanos, los cuáles están compuestos por un átomo de carbono y uno o más átomos de cloro. Estos compuestos tienen un papel importante en el sector industrial, especialmente en la industria química y farmacéutica (de Pedro et al. 2006). Se usan como disolventes y reactivos, se encuentran en aerosoles y adhesivos, se emplean en procesos de extracción de la industria alimentaria y en numerosos procesos de producción en la industria química, entre otros. Los clorometanos que existen son:

- Monoclorometano o cloruro de metilo (MCM).
- Diclorometano o cloruro de metileno (DCM).
- Cloroformo o triclorometano (TCM).
- Tetraclorometano o tetracloruro de carbono (TTCM).

El monoclorometano (CH_3Cl) es el más pequeño de los clorometanos, con un solo átomo de cloro en su estructura. A temperatura ambiente, es un gas incoloro de leve aroma dulce e inflamable. El diclorometano (CH_2Cl_2) es un líquido incoloro de leve aroma dulce, altamente volátil, con gran capacidad disolvente y poco corrosivo. El cloroformo (CHCl_3) es un líquido volátil, incoloro, de fuerte olor dulzón y cítrico y no inflamable. Éste se evapora muy rápidamente y posee una solubilidad en agua escasa, aunque es miscible con la mayoría de disolventes orgánicos. Por último, el tetraclorometano (CCl_4) es un compuesto de síntesis industrial, constituido exclusivamente por átomos de

carbono y cloro. Se presenta, en condiciones de presión y temperatura ambiente, como un líquido de color claro, volátil, no inflamable e inmiscible con el agua.

Estos compuestos tienen un importante impacto ambiental, por lo que es necesario conocer las fuentes de emisión de los mismos y cumplir de forma estricta la regulación por la que se rigen.

1.1.1 Impacto ambiental de los clorometanos

Como se ha mencionado, los clorometanos son compuestos que poseen características tóxicas y carcinogénicas. Tienen una gran estabilidad y actividad fotoquímica que les hace capaces de generar radicales libres en la atmósfera (Tancrede et al. 1987, Goldberg 1991, Hayes et al. 1991, Lewis et al. 1991), contribuyendo así a la degradación de la capa de ozono, a la formación del *smog* fotoquímico y al calentamiento global (Goldberg 1991, U.S. EPA. 1991, Dobrzynska et al. 2010).

Estos compuestos organoclorados se encuentran entre los 187 contaminantes atmosféricos que refleja el informe de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*U.S. Environmental Protection Agency*, EPA) (U.S. EPA 1991), denominado “*Clean Air Act Amendments*” (CAAA 1990). De acuerdo con el mismo, DCM, TCM y TTCM, entre otros contaminantes organoclorados, son los compuestos que más se emiten al medio ambiente, ya sea durante su fabricación o en las aplicaciones posteriores. Además, se han clasificado entre los 17

compuestos químicos altamente peligrosos según el *Programa 33/50* de Reducción de Emisiones de la EPA.

Añadido a esto, la Organización Mundial de la Salud (OMS 2000), la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (*International Agency for Research on Cancer*, IARC) y el Instituto Nacional de seguridad y salud ocupacional de EEUU (*The National Institute for Occupational Safety and Health*, NIOSH), consideran que los compuestos organoclorados son potencialmente cancerígenos (NIOSH 2005). La EPA y la IARC han calificado al monoclorometano como agente cancerígeno del grupo D (ATSDR 1998), con efectos en humanos de forma muy limitada, fijando un límite de exposición máxima permitida de 1000 ppmv (valor estimado en exposición continua que un ser humano puede inhalar sin efectos dañinos en el periodo aproximado de una vida) (U.S. EPA 2001). Sin embargo, el diclorometano, el cloroformo y el tetraclorometano se clasifican como compuestos carcinógenos más peligrosos, del grupo 2B (ATSDR 2000, ATSDR 1997a, ATSDR 1997b). De hecho, la exposición máxima establecida por la EPA durante un tiempo promedio de un día para el DCM es de 3 mg m^{-3} (U.S. EPA 2011) y de 100 mg m^{-3} para el TCM (U.S. EPA 2001).

Entre los principales efectos adversos de los clorometanos en los seres vivos se encuentran los daños irreversibles a nivel celular, tejidos y órganos del sistema nervioso central, daños en el sistema urinario y en riñones, en vertebrados expuestos a concentraciones superiores de 25000 ppmv. Otras consecuencias, especialmente en animales y a exposiciones altas y a largo plazo,

son alteraciones en el sistema circulatorio, deformaciones en el esqueleto, tejido visceral y muscular en fetos, demostrándose también que aumenta la probabilidad de inducción de abortos. En humanos, las cortas exposiciones por inhalación de clorometanos pueden producir confusión mental, vértigo, dolor de cabeza, náusea, vómitos, diarrea, convulsiones, paro respiratorio, pérdida de conocimiento. Pero, si la exposición es a largo plazo, puede ocasionar daño cerebral, daños en el sistema circulatorio, hígado, riñones, tejido óseo, incluso corazón (OSHA 1999).

La mayoría de los compuestos organoclorados son muy estables, permaneciendo algunos de ellos en el medio ambiente durante cientos de años, lo que indica su baja degradabilidad ambiental. Añadido a esto, son compuestos liposolubles, por lo que tienden a depositarse en los tejidos grasos de los seres vivos a lo largo de su vida, lo cuál limita su eliminación. Son compuestos ajenos al medio, por lo que la mayoría de los seres vivos no han desarrollado los mecanismos para asimilar o eliminar por sí mismos estos compuestos de sus organismos (Goldberg 1991).

1.1.2 Fuentes de emisión

A pesar de sus efectos nocivos, los clorometanos son insustituibles en algunas de sus aplicaciones y siguen siendo ampliamente utilizados en la industria, debido a sus particulares propiedades físico-químicas, entre las que destacan su alta estabilidad, baja inflamabilidad, alta volatilidad, elevada reactividad y alto poder disolvente. El principal foco de emisión de estos contaminantes es a través de corrientes gaseosas, por lo

que se consideran uno de los principales grupos de contaminantes atmosféricos (de Pedro et al. 2006).

El monoclorometano tiene diversas fuentes de emisión, tanto naturales como antropológicas. Dentro de las fuentes naturales, destaca la formación en océanos. De carácter antropológico, se forma a partir de la quema de biomasa en bosques, se encuentra también en el humo de cigarrillos, los aislamientos de poliestireno y los aerosoles y en la producción de siliconas (ATSDR 1998).

Por su parte, del diclorometano (ATSDR 2000, OSHA 1999, HSIA 2003) no se conocen fuentes naturales. Es liberado al ambiente principalmente a la atmósfera (86%). Sus emisiones provienen principalmente de la producción de otros compuestos, concretamente de la fabricación de esteroides, antibióticos y vitaminas, dentro de la industria farmacéutica. Dentro de la industria química, se emplea en la fabricación de decapantes, aerosoles y adhesivos. El diclorometano también se usa en el desengrasado y limpieza de metales, en la limpieza en seco, en procesos de polimerización, como componente de refrigerantes, en transporte, e instalaciones de tratamiento de aguas.

Por otro lado, el 5-10% de cloroformo se genera espontáneamente en el agua del mar (reacción del yoduro de metilo con cloro inorgánico). Son numerosas las aplicaciones del cloroformo y sus fuentes de emisión (NIOSH 2005, ATSDR 1997a). En el siglo XIX, se usaba como anestésico en la práctica médica, pero está en desuso debido a su carácter tóxico y nocivo. A causa de su gran volatilidad a temperatura ambiente, el

cloroformo se encuentra en la atmósfera proveniente de una gran cantidad de fuentes relacionadas con su fabricación y uso de la desinfección de agua potable, del tratamiento de aguas residuales y de piscinas con cloro, además de la fabricación de medicamentos.

Como focos de emisión de origen natural del tetraclorometano destacan los volcanes. En cuanto a fuentes antropológicas, antiguamente el tetracloruro de carbono se utilizaba como refrigerante y como propulsor para aerosoles, como lacas, barnices, ceras y resinas, de donde se generaban también residuos de TTCM. También fue utilizado comúnmente como agente de limpieza (desengrasante), como agente de secado y como pesticida. Debido a sus efectos perjudiciales sobre la salud humana, estos usos domésticos y agrícolas se han prohibido y, actualmente, sus aplicaciones han sido reducidas a la fabricación de polipropileno y la eliminación del tricloruro de nitrógeno que se genera en la producción de cloro y sosa caústica a nivel industrial (ATSDR 1997b).

1.1.3 Legislación

Debido a sus efectos tóxicos y nocivos, se ha ido desarrollando una legislación cada vez más restrictiva en cuanto a la emisión de clorometanos en la Unión Europea. Se crearon leyes a partir de diversas conferencias a nivel internacional: el *Protocolo de Montreal (1987)* sobre sustancias que agotan la capa de ozono, el *Protocolo de Kioto (1997)* de Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático, el *Convenio de Estocolmo (2001)* sobre contaminantes orgánicos persistentes y la

Cumbre mundial sobre el desarrollo sostenible en **2002** en Johannesburgo. Tras esas reuniones internacionales, se desarrollaron diferentes legislaciones en el marco europeo y español. En **2012** se creó la Ley General de cambio climático. En **2013** se desarrolló la Ley Federal de responsabilidad ambiental. Y, en **2015**, se reformó la Ley General de cambio climático.

A continuación, se muestran algunas de las legislaciones que buscan mejorar las condiciones y la calidad del medio ambiente:

- *Directiva 1994/73/CE*: sobre el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's) que provienen del almacenamiento y distribución de gasolina.
- *Directiva 1996/61/CE*: relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación.
- *Decisión 2000/479/CE*: sobre un inventario europeo de emisiones contaminantes.
- *Directiva 2001/81/CE*: relativa a los techos nacionales de emisiones de determinados contaminantes atmosféricos.
- *Directiva 2004/42/CE*: relativa a la limitación de las emisiones de COV's debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices, y en los productos de renovación del acabado de vehículos, con la que se modifica la *Directiva 1999/13/CE*.
- *Decisiones 2004/280/CE y 2005/166/CE*: sobre la creación de un mecanismo para el seguimiento de las emisiones de

gases del efecto invernadero en la Comunidad y para la aplicación del *Protocolo de Kioto*.

- *Directiva 2008/50/CE*: relativa a la calidad del aire y a una atmósfera más limpia en Europa.
- *Directiva 2009/29/CE*: para perfeccionar y ampliar el régimen comunitario de comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero.
- *Directiva 2010/75/UE*: expone disposiciones para instalaciones y actividades que utilicen disolventes orgánicos.

Esta legislación europea se fue incorporando al derecho español, siguiendo los siguientes decretos:

- *Real Decreto 117/2003*: relativo a la limitación de emisiones de COV's debidas al uso de disolventes de determinadas aplicaciones.
- *Real Decreto 227/2006*: limita el contenido total de COV's en las pinturas, barnices y productos de renovación del acabado de vehículos.
- *Real Decreto 508/2007*: obliga a las industrias a informar de las emisiones generadas.
- *Ley 34/2007* de 15 de noviembre: relativa a la calidad del aire y protección de la atmósfera, estableciendo las bases jurídicas para el control de la contaminación atmosférica en el territorio español.

- *Resolución de 14 de enero de 2008*: en la que se aprueba el II Programa Nacional de Reducción de Emisiones.
- *Real Decreto Ley 17/2012*: de medidas urgentes en materia de medio ambiente.
- *Real Decreto 815/2013*: modificación del *Real Decreto 117/2003* relativo a la limitación de emisiones de COV's, mediante la *Directiva 2010/75/UE*.

1.2 Tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas por compuestos organoclorados

Existen diversas tecnologías para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas por compuestos organoclorados o compuestos orgánicos volátiles (COV's). La Figura 1-1 muestra una clasificación de estas tecnologías, dividiéndolas en tratamientos destructivos y no destructivos (Surprenant et al. 1988, Kennes et al. 1998, de Pedro et al. 2006, Heymes et al. 2006, Ozturk et al. 2006, Rebollar-Perez et al. 2010).

Las **tecnologías no destructivas** permiten recuperar los compuestos de partida. Se basan en la transferencia del contaminante a otra fase, generando otros residuos que deben ser tratados posteriormente. Por tanto, la clave de la economía de estos procesos radica en la posibilidad de regeneración y/o adecuada gestión del catalizador empleado (Lemus et al. 2012). Dentro de estas tecnologías destacan la adsorción (Sone et al. 2008, Tsai et al. 2008, Gaur et al. 2010), la absorción (de la Fuente et al. 1998) y la condensación (de la Fuente et al. 1998). También

se ha utilizado desde hace varias décadas para la separación de gases y ha sido aplicado recientemente la permeación de vapor con membranas (Rebollar-Perez et al. 2010). El principal inconveniente de las tecnologías no destructivas es la regeneración de los catalizadores y gestión de los residuos, además de la limitación de caudales y concentraciones.

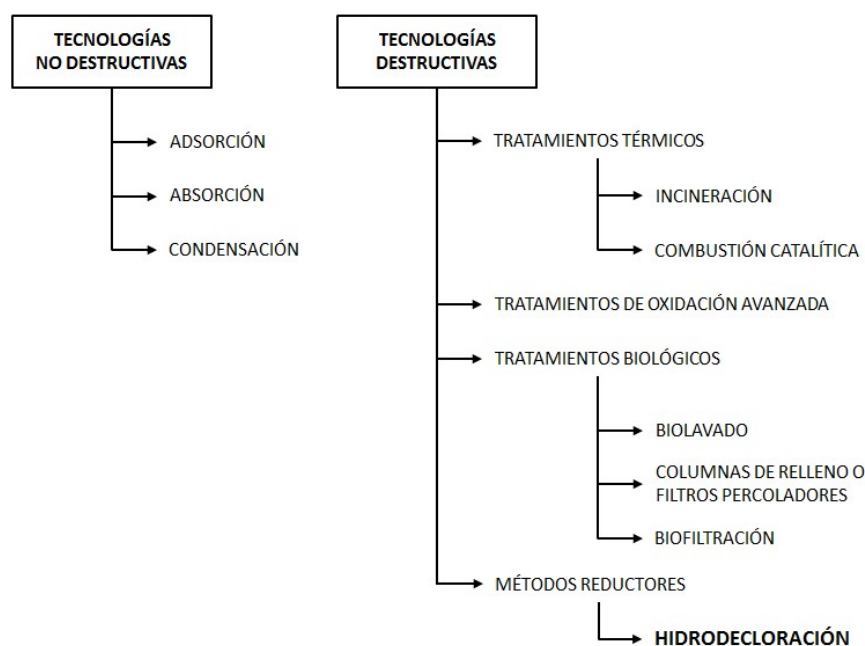


Figura 1-1. Tecnologías para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos organoclorados

Los **tratamientos destructivos** se basan en la transformación de los compuestos de partida en otros compuestos menos contaminantes y suponen una interesante alternativa a los procesos anteriores. Los métodos más destacados dentro de esta categoría son la incineración o combustión catalítica (Knapp

et al. 1998, Blanco et al. 1999, Haber et al. 1999), la biofiltración (Kennes et al. 1998) y la hidrodecloración catalítica.

El principal inconveniente de los tratamientos térmicos deriva de la posibilidad de que la combustión no sea completa, dando lugar a la formación de productos altamente tóxicos, como dioxinas, furanos, o fosgeno, sobre todo en el caso de la combustión catalítica, que opera a menores temperaturas (Michael et al. 1993, Lago et al. 1996, Bonny et al. 1997, Brukh et al. 2004).

Los tratamientos biológicos (biolavado, biofiltración...) quedan limitados al tratamiento de corrientes con bajas concentraciones de organoclorados (de la Fuente et al. 1998). Además, también disminuye la eficacia del proceso cuando existen otros compuestos orgánicos biodegradables en la corriente residual a tratar (Ergas et al. 1995).

Estos últimos años, se han empezado a desarrollar nuevas tecnologías en busca de un proceso que conlleve un coste de operación moderado y tenga una elevada eficacia: los tratamientos reductores. Estos consisten en la adición de un agente reductor a la corriente contaminada, para transformar los contaminantes organoclorados en los correspondientes hidrocarburos, generalmente en presencia de un catalizador. Dentro de estas tecnologías, destaca la **hidrodecloración catalítica** para el tratamiento de efluentes gaseosos contaminados por compuestos organoclorados (Noelke et al. 1979, Ordóñez et al. 2000, Urbano et al. 2001), empleando como agente

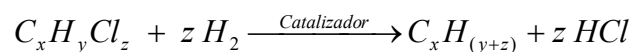
reductor el hidrógeno, en presencia de un catalizador. Este tratamiento se explica más en detalle en el siguiente apartado.

1.3 Hidrodecloración catalítica de efluentes gaseosos

La hidrodecloración catalítica (HDC) se presenta como una de las tecnologías más prometedoras entre las técnicas de tratamiento de efluentes gaseosos organoclorados (Urbano et al. 2001). La HDC de un compuesto organoclorado es un método reductor que consiste en la rotura del enlace C-Cl por hidrogenación en presencia de un catalizador (Bonarowska et al. 1999, Wong et al. 2012,), transformando los compuestos organoclorados en hidrocarburos. La reacción de HDC ocurre en tres etapas:

- 1) Disociación de la molécula de H_2 .
- 2) Hidrogenólisis del enlace C-Cl.
- 3) Formación de los enlaces H-C y H-Cl.

La reacción completa se puede esquematizar como sigue:



El proceso requiere del uso de un catalizador que aumente la velocidad de la reacción. Los más utilizados son los que contienen metales nobles (Platino, Paladio, Rodio, Rutenio, Níquel...), dada la capacidad de estos metales de llevar a cabo la adsorción disociativa del hidrógeno (González et al. 2009, Álvarez-Montero et al. 2010a, Keane et al. 2011). Como soportes se han empleado diversos materiales (carbón activo, alúmina,

sílice...) (Prati et al. 1999, Ordóñez et al. 2000, Gómez-Sainero et al. 2000).

Entre las ventajas de la HDC destacan las condiciones suaves de operación empleadas (presión atmosférica y temperatura), con el consiguiente ahorro energético, y la menor toxicidad de los productos de reacción respecto a los generados en los procesos de oxidación (Weiss et al. 1966, Chiang et al. 1994). Además, esta tecnología es apropiada para depurar corrientes con un amplio intervalo de concentraciones y permite modificar la selectividad a los productos de reacción empleando el catalizador adecuado (Mori et al. 2002).

El principal inconveniente de la hidrodecloración es la posible desactivación del catalizador. Este problema ha sido estudiado por diversos autores, y se puede asociar a diferentes fenómenos:

- Envenenamiento de la fase activa por la adsorción del HCl formado en la reacción o adsorción de cloruros provenientes de los precursores empleados en la preparación del catalizador (Ordóñez et al. 2000, Ordóñez et al. 2001b, Ordóñez et al. 2001, Park et al. 2002, González et al. 2008, Ordóñez et al. 2010).
- Envenenamiento de la fase activa por la adsorción de reactantes y productos de reacción (Mori et al. 2001, Martin-Martinez et al. 2015).
- Sinterización de las partículas metálicas (Ordóñez et al. 2001, Ordóñez et al. 2003, Aristizábal et al. 2004, López et al. 2006).

- Formación de depósitos de carbono sobre la superficie del catalizador (Creyghton et al. 1995, Ordóñez et al. 2001b, Ordóñez et al. 2001, Golubina et al. 2003, Ordóñez et al. 2003, Amorim et al. 2005, Gonzalez et al. 2009, Ordóñez et al. 2010).

La bibliografía recoge múltiples trabajos en los que se emplea la hidrodecloración catalítica para eliminar una amplia variedad de compuestos, como clorobencenos, clorofluorocarbonos (CFC's) e hidrocarburos alifáticos clorados (Karpinski et al. 1996, Prati et al. 1999, Lingaiah et al. 2000, Prasad et al. 2000, Bonarowska et al. 2002, Ramos et al. 2004, Aristizábal et al. 2004, de Pedro et al. 2006, López et al. 2006, Jujjuri et al. 2006, Legawiec-Jarzyna et al. 2006, Babu et al. 2009, Drelinkiewicz et al. 2009, Ordóñez et al. 2010, Bueres et al. 2010). Sin embargo, los trabajos dedicados a la HDC de DCM y TCM no son muy abundantes y apenas hay estudios de la hidrodecloración de sus mezclas, que es la forma más común en la que aparecen en los efluentes contaminantes gaseosos. Por otra parte, faltan todavía por esclarecer muchos aspectos relativos a la relación entre las propiedades físico-químicas y catalíticas de los catalizadores investigados.

1.4 Materiales empleados como soporte

Como se ha visto, la reacción de hidrodecloración de clorometanos se lleva a cabo en presencia de un catalizador, y las propiedades de éste serán específicas en función de la fase activa, del soporte empleado y del método de preparación del catalizador.

A continuación, se resumen las características más relevantes de los soportes que se usaron en esta Tesis Doctoral.

1.4.1 Carbón activo

El carbón activo, también conocido como carbón activado (CA), es un material poroso de carbón, esencialmente amorfo, resultante de la carbonización de un precursor de carbono, a fin de aumentar sus propiedades de adsorción. Los CA se pueden preparar a partir de toda materia prima orgánica, como son los residuos de agricultura y los residuos industriales, en definitiva, materiales con un alto contenido en carbono y bajo en sólidos inorgánicos. Además, la preparación de CA a partir de residuos de agricultura se puede considerar un procedimiento de tratamiento y gestión de residuos industriales.

El carbón activo está constituido por microcristales con estructura tipo grafito, en los que los planos de grafeno están desplazados y solapados entre sí, presentando un amplio desorden, y una amplia variedad de porosidad jerarquizada y elevada superficie específica. En la Figura 1-2 se muestra la estructura porosa característica de los carbones activos (Stoeckli et al. 1990), cuya distribución de poros se clasifica atendiendo al criterio IUPAC (Sing 1985) como:

- a. Microporos (< 2 nm).
- b. Mesoporos (entre 2 y 50 nm).
- c. Macroporos (> 50 nm).

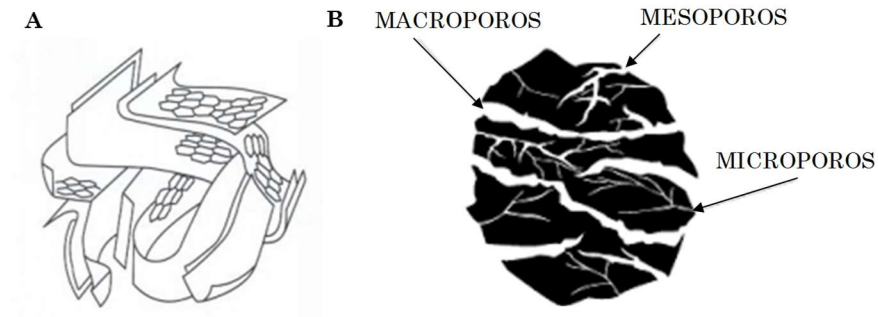


Figura 1-2. Representación esquemática de la estructura (A) y de un gránulo (B) de carbón activo (Rodríguez-Reinoso 1998)

La activación del carbón se puede dar vía física a partir de altas temperaturas (400-900 °C), o vía química a partir de una disolución (agente activante). En la Figura 1-3 se muestran de forma esquemática los posibles tratamientos de activación de los carbones.

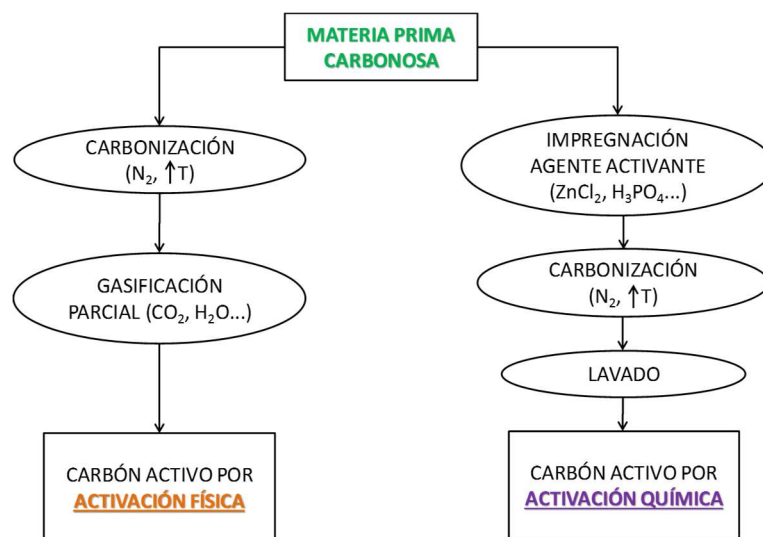


Figura 1-3. Activación de los carbones

Los carbones activos son ampliamente usados como adsorbentes, aunque también se usan como soportes catalíticos y catalizadores en sí mismos, como es el caso de la síntesis de acetato y cloruro de vinilo, entre otras. Poseen una serie de propiedades que les hacen idóneos para la catálisis heterogénea (Ramos et al. 2004), entre las que destacan su estabilidad térmica y resistencia mecánica, su buena resistencia química (excepto a altas temperaturas en atmósfera oxidante) y su elevada porosidad y superficie específica, que les confieren una alta capacidad adsorbente. Los CA contienen en su mayoría una proporción significativa de defectos estructurales, electrones desapareados, vacantes y heteroátomos, que se encuentran asociados a diferentes grupos oxigenados superficiales. La presencia de estos grupos influye notablemente sobre las propiedades del CA, como son las propiedades ácido-base o su carácter hidrofóbico (Radovic et al. 1997, Rodríguez-Reinoso 1998, Figueiredo et al. 1999, Moreno-Castilla et al. 2001, Rey et al. 2010).

Desde el punto de vista económico, los carbones activos tienen un bajo coste en comparación con otros soportes empleados en catálisis heterogénea.

1.4.2 Zirconias dopadas superácidas

La zirconia u óxido de zirconio (ZrO_2) es un sólido blanco cristalino, empleado fundamentalmente como catalizador o soporte catalítico, con una gran estabilidad térmica y resistencia química, tanto en condiciones oxidantes como reductoras.

Las zirconias dopadas con sulfato ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, SZ) son sólidos superácidos que se emplean en diversos procesos de la industria química, donde han demostrado una alta actividad catalítica (Tanabe et al. 1994). Estas zirconias modificadas tienen una naturaleza química muy diferente a la del carbón activo. Tienen baja hidrofobicidad dada su naturaleza superácida, lo que favorece la dispersión de la fase activa en la impregnación con disoluciones acuosas y modifica el estado de oxidación del metal.

Entre las ventajas de trabajar con la zirconia sulfatada, se incluyen su naturaleza no corrosiva, su tolerancia al agua y su fácil preparación, recuperación y reutilización, lo que le hace muy versátil para numerosas aplicaciones catalíticas. Los principales usos de la SZ incluyen reacciones de terc-butilación de fenol (Sakthivel et al. 2001), isomerización de hidrocarburos (Adeeva et al. 1998, Rezgui et al. 1998, Corma et al. 2003, Essayem et al. 2003, Li et al. 2004, Funamoto et al. 2005, Li et al. 2005, Aleman-Vazquez et al. 2010) y síntesis orgánica de diversos productos (Patil et al. 2011). En los últimos años, se ha empleado también en la inversión de sacarosa (Rojas et al. 2012) y como catalizador en la síntesis de biodiesel (Acevedo et al. 2014).

Sin embargo, este material tiene una superficie específica ligeramente baja, no superior a $80\text{-}120\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, lo que limita sus posibilidades en algunas aplicaciones prácticas. Otra de las desventajas de la zirconia sulfatada es su desactivación debido a calentamientos severos en condiciones reductoras, lo que conlleva normalmente a la pérdida de sulfato durante la reacción (Patil et al. 2011).

1.4.3 Óxido mixto de cerio y samario

El óxido mixto de cerio y samario ($\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, Ce-Sm) es un sólido formado por la mezcla de ambos óxidos. Las propiedades de este material pueden ser un conjunto de las características de ambos óxidos por separado.

El óxido de cerio (IV), CeO_2 , es un sólido de color blanco, ligeramente higroscópico, formado por el calcinado del oxalato de cerio ($\text{CeO}_2\text{-CCO}_2\text{-Ce}$) o el hidróxido de cerio (Ce(OH)_4). Este material ha sido ampliamente utilizado en la reducción de emisiones de gases de los automóviles y reducción de CO (Holmgren et al. 1999, Chen et al. 2013), como catalizador de oxidación (Larachi et al. 2002), reacciones con etanol (Yee et al. 2000), entre otras. Además, es capaz de absorber la luz ultravioleta, que junto con su baja acción catalizadora por sí solo, le convierte en buen agente para utilizarse en cremas solares, como sustituto del óxido de zinc (ZnO) o el dióxido de titanio (TiO).

Por su parte, el óxido de samario (III), Sm_2O_3 , es un sólido en forma de polvo de color arena, que absorbe la luz infrarroja, lo que permite su uso en óptica. Ha sido empleado como soporte de nanopartículas de cobalto en estructura de “cáscara” (Hou et al. 2007). También ha sido empleado como soporte de rodio para la hidrogenación de CO (Underwood et al. 1986). El óxido de samario mostró también una actividad catalítica elevada en el acoplamiento oxidativo de metano en etano y etileno (Otsuka et al. 1987).

El soporte empleado en esta Tesis Doctoral, es una mezcla de ambos sólidos, $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, y presenta buenas propiedades de resistencia térmica y conductividad. Este material se ha empleado como soporte de catalizadores metálicos en reformado de metanol (Gómez-Sainero et al. 2005, Gómez-Sainero et al. 2009, Baker et al. 2009), en celdas de combustión (Yahiro et al. 1988, Mori et al. 1998), en síntesis de amoníaco (Zhang et al. 2011) y, más recientemente, se ha empleado en la conversión de biogás a gas de síntesis (Genoveva-Zimicz et al. 2015). Entre las peculiaridades de este material, se encuentra su baja reactividad y alta resistencia térmica, y su uso en hidrodecloración no se había estudiado hasta ahora, lo cuál resulta interesante.

1.5 Historia y estado actual de la hidrodeclaración catalítica en fase gas

Existen diversos trabajos científicos y patentes sobre la hidrodecloración catalítica en fase gas de una amplia variedad de compuestos clorocarbonados usando catalizadores basados en diferentes metales y soportes (Malinowski et al. 1998, Ordóñez et al. 2000, Bonarowska et al. 2001a, Bonarowska et al. 2001b). En concreto, en la HDC de clorometanos, se han encontrado diferentes trabajos sobre el tratamiento de MCM, DCM (Mori et al. 2002, López et al. 2003, López et al. 2006), TCM (Mori et al. 2001, Amorim et al. 2005) y TTCM (Kim et al. 1995, Choi et al. 1996, Zhang et al. 1998, Gómez-Sainero et al. 2000, Golubina et al. 2003, Legawiec-Jarzyna et al. 2006). Sin embargo, es el tetracloruro de carbono el compuesto más estudiado, encontrándose un menor número de trabajos dedicados a la HDC

de diclorometano y cloroformo y apenas hay estudios de la hidrodecloración de sus mezclas.

Según se ha visto en la bibliografía, las propiedades físico-químicas y catalíticas de los catalizadores dependen tanto de la fase activa, como del soporte empleado, así como del método de preparación de los mismos. Entre las características físico-químicas del catalizador que más afectan a la actividad, estabilidad y selectividad en HDC, se encuentran el tamaño de partícula (Aristizábal et al. 2004, Amorim et al. 2005, Amorim et al. 2008, Bonarowska et al. 2010), la dispersión metálica (Álvarez-Montero et al. 2011, Martin-Martinez et al. 2013), la estructura porosa (Coq et al. 1993, Juszczuk et al. 1998, Ordóñez et al. 2001b, Ordóñez et al. 2001, Ordóñez et al. 2002), la acidez o basicidad del soporte (Kim et al. 1995, Ordóñez et al. 2001b, Ordóñez et al. 2002) y el estado de oxidación de los metales (Álvarez-Montero et al. 2010a, Álvarez-Montero et al. 2010b, Bedia et al. 2012), entre otras.

Se han comparado diferentes catalizadores en la HDC de distintos compuestos organoclorados (DCM, tetracloroetileno y clorobenceno), observándose que los catalizadores de Pt, Pd y Rh eran los más activos debido, posiblemente, a la alta capacidad hidrogenante-deshidrogenante que presentan (Ordóñez et al. 2001, Aristizábal et al. 2004, Amorim et al. 2011, Amorim et al. 2012). El soporte empleado tiene un efecto muy importante en la actividad de los catalizadores. Han sido muchos los estudios encontrados con catalizadores soportados sobre diferentes materiales, donde se veía cómo el comportamiento catalítico

variaba de manera muy significativa, debido a las diferentes propiedades físico-químicas que presentaban. Entre los soportes más estudiados están los carbones activos, los nanotubos de carbono, la alúmina, la sílice, óxidos, zeolitas, etc. (Amorim et al. 2005, Amorim et al. 2008, Velázquez et al. 2015, Álvarez-Montero et al. 2016, Diaz et al. 2016, Han et al. 2016, Comandella et al. 2016, Sohn et al. 2017). Según la bibliografía encontrada, se puede observar el gran efecto que tiene el soporte utilizado en las propiedades estructurales del catalizador, como puede ser en el estado de oxidación de la fase activa o en el tamaño de partícula, lo que lleva a una influencia importante en la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador en la reacción de HDC.

Los catalizadores de Pt, Pd, Rh y Ru soportados sobre carbón activo resultaron efectivos en la HDC de clorometanos, encontrándose diferencias importantes entre ellos de actividad, selectividad y estabilidad. Se demostró que el Pd/C era el catalizador con mejores resultados de actividad debido a la mayor capacidad del paladio de romper el enlace C-Cl (Bonarowska et al. 1999, Aristizábal et al. 2004, González et al. 2009, Álvarez-Montero et al. 2010b, Keane et al. 2011). Debido a esto, los primeros estudios de nuestro grupo de investigación con carbones activos en la HDC en fase gas de MCM, DCM y TCM se hicieron empleando catalizadores de paladio sobre carbón activo (de Pedro et al. 2006, Álvarez-Montero et al. 2010b), obteniéndose muy buenos resultados de actividad y selectividad a productos no clorados, si bien el catalizador sufría una importante desactivación. En la HDC de MCM, la conversión no alcanzó valores superiores al 34% (250 °C y 1,73 kg·h mol⁻¹). En la HDC

de DCM se obtuvieron conversiones de DCM superiores al 97% ($1,0-6,6 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, $150-350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$). Y la conversión de TCM a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ fue del 100% a todos los tiempos espaciales. La selectividad a productos no clorados fue superior al 80% en todos los casos, observando que la reactividad de los clorometanos aumentaba con el número de átomos de cloro en su estructura ($\text{TCM} > \text{DCM} > \text{MCM}$).

Posteriormente, se observó que los catalizadores de Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C eran activos en la HDC de DCM (Álvarez-Montero et al. 2010a) y TCM (Martin-Martinez et al. 2013), encontrando diferencias importantes entre ellos tanto en la actividad como en la selectividad y la estabilidad con el transcurso de la reacción. El orden de actividad intrínseca (*turnover frequency*, TOF) era $\text{Pd/C} > \text{Rh/C} > \text{Pt/C} > \text{Ru/C}$ en la HDC de DCM, y $\text{Pd/C} > \text{Pt/C} > \text{Rh/C} > \text{Ru/C}$, en la HDC de TCM. En todos los casos, se obtuvieron altas selectividades a productos no clorados ($>80\%$), obteniéndose con Pt/C únicamente metano, debido a la alta proporción de especie cero-valente del Pt ($S_{\text{CH}_4} > 85\%$ en la HDC de DCM y $S_{\text{CH}_4} > 93\%$ en la HDC de TCM). Con Pd/C, Rh/C y Ru/C se obtuvo una mayor diversidad de productos (metano, etano, etileno, propano, propileno, n-butano, 1-butileno, MCM y DCM) debido al mayor contenido de especies electro-deficientes (Pd^{n+} , Rh^{n+} y Ru^{n+}) (Álvarez-Montero et al. 2011, Martin-Martinez et al. 2013, Martin-Martinez et al. 2015).

En la HDC de DCM y TCM, Pt/C fue el catalizador que presentó mayor estabilidad de reacción durante 26 días de reacción (Álvarez-Montero et al. 2011), aunque Pd/C seguía

siendo el catalizador más activo. La gran estabilidad del catalizador de Pt/C se atribuyó a la mayor proporción de especie metálica cero-valente (Pt^0) en superficie, que resultaba más resistente al envenenamiento por adsorción de compuestos que la especie electro-deficiente (Pt^{n+}). Además, se encontró que ocurría una re-dispersión de la fase activa durante la reacción, lo cuál daba lugar a tamaños de partícula más pequeños, con una distribución de tamaño muy homogénea y con el platino bien distribuido en la superficie del catalizador.

Posteriormente, Martín et al. (Martin-Martinez et al. 2015) estudiaron la influencia de las propiedades físico-químicas de los catalizadores de Pd/C y Pt/C en la estabilidad de la reacción de HDC de DCM y TCM. Se volvió a confirmar la alta estabilidad del catalizador de Pt/C en la HDC de ambos compuestos, mientras que el Pd/C se desactivaba después de las 90 h de reacción, especialmente en la HDC del DCM. Las causas de desactivación de este catalizador se podían atribuir a la menor proporción de especie cero-valente (Pd^0) y el mayor tamaño de partícula. Estas dos causas impedían la disociación del H_2 , favoreciendo la quimisorción irreversible de reactantes y productos de reacción sobre la superficie del catalizador, además de generar reacciones paralelas que llevaban a la formación de depósitos carbonosos, disminuyendo así el número de centros activos disponibles y, por tanto, la estabilidad del catalizador.

En todos los casos, la caracterización de los catalizadores reveló importantes diferencias en sus propiedades físico-químicas. El **estado de oxidación** de la fase activa se ha ido

viendo que es una propiedad determinante en la actividad, la selectividad y la estabilidad de los catalizadores en la HDC de MCM, DCM y TCM (Álvarez-Montero et al. 2010a, Bedia et al. 2012, Martin-Martinez et al. 2013, Martin-Martinez et al. 2015). Bedia et al. (Bedia et al. 2012) afirmó que las especies cero-valentes en catalizadores metálicos soportados aumentaban la selectividad a metano, en detrimento de la formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono. Por su parte, la formación de hidrocarburos mayores que el CH_4 ha sido previamente relacionada con la especie electro-deficiente (Gómez-Sainero et al. 2002, de Pedro et al. 2006, Álvarez-Montero et al. 2010a, Álvarez-Montero et al. 2011). Además, se ha visto que la estabilidad de los catalizadores también se puede variar en función de la proporción de especies (cero-valente y electro-deficiente). La formación de especies electro-deficientes depende altamente de la naturaleza del soporte, así como del precursor del metal y del método de preparación de los catalizadores (Simonov et al. 1995, Choi et al. 1996, Jujjuri et al. 2006, Ding et al. 2008, Cobo et al. 2008, Babu et al. 2009). En trabajos anteriores (Gómez-Sainero et al. 2005, Gómez-Sainero et al. 2009) se había demostrado que el óxido mixto de cerio y samario ($\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$) como soporte generaba una mayor proporción de especie cero-valente o metálica de la fase activa. En esta Tesis Doctoral, se sintetizaron cuatro catalizadores de platino, paladio, rodio y rutenio soportados sobre este soporte (Pt/Ce-Sm, Pd/Ce-Sm, Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm) para evaluar sus propiedades físico-químicas, en especial el estado de oxidación de los metales, y catalíticas en la HDC de DCM y TCM en fase gas.

La dispersión metálica y el tamaño de partícula también son propiedades que tienen influencia sobre la actividad de hidrodecloración (de Miguel et al. 2002, Ramos et al. 2004, Benítez et al. 2011). En el caso del Pd (Ramos et al. 2004), a temperaturas de reducción del catalizador elevadas, aumentaba el tamaño de partícula mediante sinterización, disminuyendo la dispersión del mismo. Por su parte, las partículas de menor tamaño resultaron más activas y resistentes a los depósitos de cloro en la superficie metálica de los catalizadores de Pd, Rh y Ru soportados sobre carbón en la hidrodecloración de diferentes compuestos organoclorados (Benítez et al. 2011). En esta Tesis Doctoral se profundiza en el estudio de las propiedades físico-químicas de los catalizadores de Pt/C, Pd/C, Rh/C y Ru/C en función de la temperatura de reducción de los mismos, en la reacción de HDC del DCM.

En los últimos años, con el fin de aumentar la actividad y la estabilidad de los catalizadores de hidrodecloración, incluso modular la selectividad a productos de interés, se estudiaron en mayor profundidad el uso de **catalizadores bimetálicos**. En comparación con los catalizadores monometálicos, los bimetálicos mostraron una estabilidad mayor con el tiempo de reacción, ya que son más resistentes al envenenamiento por HCl (Coq et al. 1993, Bonarowska et al. 2015). Además, la adición de un segundo metal noble o de transición a un catalizador de metales nobles como fase activa se vio que mejoraba la actividad (Babu et al. 2012, Bonarowska et al. 2015) y la selectividad a ciertos productos de reacción (Meshesha et al. 2013, Han et al. 2015). Bonarowska et al. (Bonarowska et al. 2015), obtuvieron muy

buenos resultados en la HDC de TTCM a 90 °C con un catalizador de Pd-Au/C (~ 0,24 g de carga) con conversiones de hasta un 92%, selectividad a productos no clorados de hasta un 80% y una resistencia a la desactivación durante ~ 70 h de reacción. Por otro lado, Meshesha et al. (Meshesha et al. 2013) emplearon un catalizador de Pd-Cu/Al₂O₃ en la HDC de tricloroetileno (TCE), observando un comportamiento diferente por parte de las partículas. La presencia de partículas aisladas de Pd conducía a una alta selectividad a etano, mientras que la formación de partículas bimetálicas Pd-Cu daban un mayor rendimiento a etileno.

Una de las razones del mejor comportamiento de un catalizador bimetálico es la mejora de la dispersión de la fase activa como consecuencia de la interacción entre los dos metales (Yuan et al. 2007, Legawiec-Jarzyna et al. 2009, Martin-Martinez et al. 2016). Bedia et al. (Bedia et al. 2012), conociendo la alta actividad del Pd y la alta estabilidad del Pt en la HDC de DCM, buscaron combinar ambas propiedades en catalizadores basados en Pt y Pd soportados sobre zirconias funcionalizadas: con grupos sulfato (SO₄²⁻, Pt-Pd/SZ) y con un complejo de wolframio (WO₃, Pt-Pd/WZ). Se obtuvieron buenos resultados tanto de actividad, como de selectividad hacia productos no clorados (entre el 80 y 90% a 250 °C) y de estabilidad, obteniendo los mejores resultados para los catalizadores de Pt-Pd soportados sobre zirconia sulfatada. Esto se debe a la mayor dispersión metálica de estos catalizadores, resultado de la mayor acidez del soporte SZ (Yori et al. 2008). Al tener mayor concentración de centros ácidos, el carácter hidrofílico del soporte SZ es mayor y favorece la difusión

del precursor, aumentando así la dispersión del metal. Además, estos catalizadores también presentaban mayor estabilidad (sin desactivación después de más de 80 h de reacción), debido a la mayor dispersión de las partículas de metal sobre el soporte SZ, que parece favorecer la adsorción, desorción y *spillover* de los reactivos y/o productos de reacción, favoreciendo la hidrogenación de los compuestos clorados y dificultando su adsorción irreversible en los centros activos. Sin embargo, no se tuvieron en cuenta las posibles aleaciones entre ambos metales y no se evaluó el efecto de la proporción relativa de estos en el rendimiento del catalizador, lo cuál se ha estudiado en esta Tesis Doctoral.

La realidad es que dichos contaminantes aparecen de forma conjunta en numerosos efluentes, y no de manera individual, por ejemplo, en las plantas de producción de clorometanos (López et al. 2003). La aplicación de la tecnología de HDC a estas corrientes requiere de catalizadores eficientes en estas condiciones (Urtiaga et al. 2003). Son escasos los trabajos relacionados con el tratamiento de las **mezclas de clorometanos**, y los pocos estudios disponibles, muestran efectos inhibitorios que reducen la eficacia del proceso en comparación con la HDC del compuesto individual.

Ordóñez et al. (Ordóñez et al. 2002) analizaron la cinética y la actividad de un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃ en la HDC simultánea de una mezcla de tetracloroetileno (TTCE), tricloroetileno (TCE) y 1,1-dicloroetileno (DCE). La reactividad de HDC de estos compuestos de forma individual siguió el orden DCE > TCE > TTCE. Sin embargo, encontraron importantes

fenómenos de inhibición en la HDC de las mezclas de estos compuestos, ya que todos se adsorben en los mismos centros activos del catalizador, como se evidencia en el ajuste de los modelos cinéticos propuestos, de pseudo-primer orden. De hecho, la conversión del TTCE individual llegó a alcanzar valores del 90%, mientras que en la mezcla de los tres compuestos no alcanzaba más de un 30%; mientras que la conversión del TCE llegó a valores casi del 100% en la HDC individual, y en la mezcla no superaba un 45%. En el caso del DCE, al ser más reactivo, se alcanzaron valores menores en la HDC de las mezclas, pero aún así se logró una conversión del 100% en determinadas condiciones. Un año más tarde (López et al. 2003), confirmaban el efecto inhibitorio de los reactantes añadidos a la corriente a tratar en la HDC de TTCE y clorobenceno con Pd/Al₂O₃. González et al. (González et al. 2008) también obtuvieron efectos inhibitorios en la HDC de DCM en presencia de trazas de TCM y TTCE con catalizadores de paladio soportados sobre alúmina y óxido de titanio, debido a la competencia por los centros activos. Con la presencia de TCM y TTCE con el catalizador de Pd/Al₂O₃, los resultados mostraron una bajada del TOF de DCM de 26 s⁻¹ aprox. a 5 s⁻¹. Sin embargo, se producía una rápida desactivación. Continuaron el estudio de HDC de mezclas de estos tres compuestos (DCM, TCM y TTCE) con catalizadores de Pd/TiO₂ (Gonzalez et al. 2009), obteniendo conversiones mucho menores en las mezclas que en la HDC de los compuestos individuales (30% frente a 95%), además de sufrir desactivación por deposición de coque y HCl.

En algunos casos, la actividad y estabilidad de los catalizadores metálicos soportados en la HDC de clorometanos se puede explicar a partir del valor de las **entalpías de adsorción** mediante estudios computacionales siguiendo el modelo teórico de la densidad funcional (*Density Functional Theory Analysis*, DFT). Estos estudios demostraron ser fiables en catalizadores de Pd en la interacción con diclorometano e hidrógeno (German et al. 2001, Moc et al. 2003, Wang et al. 2003, Ni et al. 2009, Barone et al. 2010, Omar et al. 2011, Martin-Martinez et al. 2015). Los cálculos describieron la activación del H₂ por los *clústers* de Pd a través de la adsorción disociativa con valores bajos de entalpía. Los resultados computacionales también demostraron que el DCM podía ser adsorbido molecularmente en ambas especies de Pd, cero-valente y electro-deficiente. Sin embargo, la adsorción no disociativa del DCM sobre la especie electro-deficiente (Pdⁿ⁺) estaba altamente favorecida, correspondiendo a su quimisorción. En esta Tesis Doctoral se amplía el estudio teórico de la adsorción del DCM, TCM e H₂ en los *clusters* de Pt, Pd, Rh y Ru en catalizadores soportados sobre CeO₂-Sm₂O₃.

1.6 Objetivos

La presente Tesis Doctoral tiene dos objetivos fundamentales: 1) Profundizar en el estudio de la hidrodecloración en fase gas de clorometanos con catalizadores de metales preciosos soportados, con el objeto de establecer correlaciones estructura-reactividad que permitan aumentar el conocimiento sobre los mecanismos de acción de los mismos y desarrollar catalizadores más efectivos, en términos de actividad,

estabilidad y selectividad a productos no clorados; 2) Determinar la aplicabilidad de estos catalizadores a mezclas de clorometanos, y optimizar las condiciones de operación en el proceso.

La presente Memoria consta de cuatro **cuatro capítulos** de resultados con los objetivos que se detallan a continuación:

- Estudio del efecto de la temperatura de reducción sobre el estado de oxidación y el tamaño de partícula de los metales en catalizadores de platino, paladio, rodio y rutenio soportados sobre carbón activo con un 1% (en peso) de metal, con el fin de conocer la influencia en la actividad y selectividad hacia productos en la HDC de DCM. Las condiciones de operación empleadas y los resultados obtenidos se detallan en el *Capítulo 3*.
- Con el fin de buscar un sistema de catalizadores que tuvieran tanto gran actividad como estabilidad, pudiendo modular la selectividad, en este capítulo se optimizaron los catalizadores de Pt y Pd soportados sobre zirconia sulfatada ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, SZ) que ofrecieron buenos resultados en trabajos anteriores. Se optimizó la proporción de ambos metales en el catalizador y se profundizó en el estudio de sus propiedades físico-químicas y catalíticas en la HDC de DCM y TCM. El contenido metálico de los catalizadores fue de un 0,5% (en peso) total y las condiciones de operación detalladas y los resultados obtenidos se encuentran en el *Capítulo 4*.

- Debido a que las corrientes residuales reales contienen varios compuestos organoclorados, fundamentalmente, DCM y TCM, se realizó el estudio de la HDC de mezclas de estos compuestos con los catalizadores que mejores resultados dieron con los compuestos individuales: el catalizador bimetalico Pt-Pd/SZ con una relación molar Pt:Pd de 1:3 y un catalizador de Pt/C con el mismo contenido metálico total (0,5% en peso). Teniendo en cuenta que el catalizador de Pt/C resultó más efectivo para la HDC de las mezclas, se realizó una evaluación del rendimiento y la efectividad en términos de actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores de Pt soportados sobre CA con diferentes contenidos metálicos (0,5 – 2,0% en peso). Además, se estudió la influencia de distintas condiciones de operación (temperatura de reacción, relación molar H₂/CM, tiempo espacial, concentración inicial de la corriente) en mezclas de DCM y TCM. Por último, se evaluó la aplicabilidad de los catalizadores a la mezcla de los cuatro clorometanos. Las condiciones de operación empleadas y los resultados obtenidos se describen en el *Capítulo 5*.
- Los estudios tanto experimentales como de simulación molecular en la HDC de clorometanos, sugirieron una mayor estabilidad de la especie metálica cero-valente, por lo que se prepararon catalizadores con una alta proporción de esta especie mediante el empleo de un nuevo soporte. Se llevó a cabo la síntesis de catalizadores de Pt, Pd, Rh y Ru (1,0% en peso) soportados sobre óxido de cerio y samario

(CeO₂-Sm₂O₃), para evaluar su actividad, estabilidad y selectividad a los productos no clorados en la HDC individual de DCM y TCM. El análisis de los resultados se completó con un estudio teórico mediante un método computacional que permitió estudiar la interacción de los reactivos con los diferentes metales. El *Capítulo 6* recoge las condiciones de operación empleadas y los resultados obtenidos en el estudio.

En todos los capítulos, se realizó la caracterización de los catalizadores mediante el empleo de diferentes técnicas de análisis, permitiendo conocer las propiedades físico-químicas más relevantes y evaluar la efectividad de cada uno de ellos.

CAPÍTULO 2.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

El trabajo experimental de la presente Tesis Doctoral se ha desarrollado en los laboratorios de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid (Sección Departamental de Ingeniería Química). En este capítulo se describen los materiales empleados, así como las instalaciones y procedimientos experimentales utilizados en la preparación de los diferentes catalizadores y los procesos de hidrodecloración catalítica de clorometanos en fase gas. Además, se incluye una descripción de las técnicas analíticas empleadas en la caracterización de los catalizadores antes y después de la reacción.

2.1 Materiales empleados

Los reactivos empleados en esta Tesis doctoral se recogen en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1. Lista de materiales empleados en esta Tesis

Material	Pureza	Suministrador	Función/análisis
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES			
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	<99,9%	<i>Sigma-Aldrich</i>	Precursor catalizador
Cloruro de Paladio (II) (PdCl_2)			
Cloruro de rodio (III) (RhCl_3)			
Cloruro de rutenio (III) (RuCl_3)			
Carbón activo comercial	99,9%	<i>Merck</i> <i>Erkimia</i>	Soporte catalizador
Zirconia sulfatada (SO_4^{2-} - ZrO_2) (SZ)	7,6% S en ZrO_2	<i>MEL Chemicals</i>	
Dióxido de cerio (CeO_2)	99,995%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
Óxido de samario (Sm_2O_3)	99,9%	<i>Merck</i>	
Ácido clorhídrico (HCl)	37%	<i>Panreac</i>	Disolvente catalizador
REACCIÓN DE HDC EN FASE GAS			
Monoclorometano	Puro	<i>Praxair</i>	Reactivo
Diclorometano	Puro		
Cloroformo	Puro		
Tetracloruro de carbono	Puro		
Hidrógeno (H_2)	>99,999%		Reactivo y componente del detector de ionización de llama (FID) del cromatógrafo de gases (GC)
Nitrógeno (N_2)	3X		Diluyente de reacción y componente del FID del GC
Aire sintético (N_2 , O_2)	3X		Componente del FID del GC

2.2 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores empleados en esta Tesis han sido preparados a partir de diferentes soportes y precursores metálicos, como se ha indicado en la Tabla 2-1. La Tabla 2-2 recoge la nomenclatura empleada para referirse a los catalizadores desarrollados en este trabajo, junto con los precursores, porcentajes metálicos (en peso) y soportes utilizados en su preparación en cada caso.

Tabla 2-2. Nomenclatura de los catalizadores utilizados

Nomenclatura	Precursor	% Metal	Soporte
Pt/CE	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,0%	Carbón activo <i>Erkimia</i> (CE)
Pd/CE	PdCl_2		
Rh/CE	RhCl_3		
Ru/CE	RuCl_3		
Pd/SZ	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O};$ PdCl_2	0,5%	Zirconia sulfatada ($\text{ZrO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$, SZ)
Pt:Pd(1:3)/SZ			
Pt:Pd(1:1)/SZ			
Pt:Pd(3:1)/SZ			
Pt/SZ			
Pt/CM(0,5)	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5%	Carbón activo <i>Merck</i> (CM)
Pt/CM(1,0)		1,0%	
Pt/CM(1,5)		1,5%	
Pt/CM(2,0)		2,0%	
Pt/Ce-Sm	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,0%	$\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$
Pd/Ce-Sm	PdCl_2		
Rh/Ce-Sm	RhCl_3		
Ru/Ce-Sm	RuCl_3		

2.2.1 Catalizadores soportados sobre carbón activo

❖ Preparación del soporte

En el caso de los catalizadores soportados sobre carbón activo comercial, tanto el suministrado por *Merck* o *Erkimia*, como son, Pt/CE, Pd/CE, Rh/CE y Ru/CE y Pt/CM con distintos contenidos en platino, el carbón activo se trituro en un mortero y tamizó hasta alcanzar un diámetro de partícula entre 0,25 - 0,50 mm. El soporte tamizado se introdujo en una estufa a 60 °C durante 12 h para eliminar la humedad que pudiera contener.

Las Tabla 2-3 y Tabla 2-4 muestran las especificaciones técnicas de estos dos carbones activos comerciales.

Tabla 2-3. Ficha técnica del carbón activo Merck

Nombre comercial	K30263614
Diámetro de partícula	≤ 1,5 mm
Metales pesados	< 0,01 % (en peso)
Cenizas (600 °C)	< 5% (en peso)
Sustancias solubles en ácido nítrico	< 5% (en peso)
Sustancias solubles en agua	< 2% (en peso)

Tabla 2-4. Ficha técnica del carbón activo Erkimia

Nombre comercial	Supersorbón K
Diámetro de partícula	4,0 - 13 mm
Densidad aparente	~ 400 kg · m ⁻³
Cenizas (600 °C)	< 6% (en peso)
Contenido en agua	< 5% (en peso)
Contenido en heteroátomos	< 1% (en peso) (S, Fe, Ca, Na, Al, K)

❖ Incorporación de la fase activa

El método empleado para la impregnación de las sales precursoras correspondientes a cada catalizador fue el método de impregnación a humedad incipiente. Se pesó la cantidad de la sal de platino ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), paladio (PdCl_2), rodio (RhCl_3) y rutenio (RuCl_3) necesaria para obtener el contenido de metal deseado en cada catalizador (1,0% en peso en los catalizadores Pt/CE, Pd/CE, Rh/CE y Ru/CE, y entre 0,5%-2,0% en peso en los catalizadores de Pt/CM). Se disolvió la sal en una cantidad de agua destilada correspondiente al volumen de retención del soporte de carbón y se añadió ácido clorhídrico hasta alcanzar un pH alrededor de 1. La disolución precursora se adicionó gota a gota sobre el soporte de carbón seco, mientras éste era removido. El sólido impregnado se secó a temperatura ambiente durante una noche.

❖ Tratamiento térmico y activación del catalizador

Finalmente, se introdujo el sólido en una mufla a 60 °C aumentando la temperatura con una rampa de 20 °C h⁻¹ hasta 100 °C, temperatura a la cual se mantuvo durante 2 h, obteniendo así los catalizadores soportados sobre carbón activo (Pt/CE; Pd/CE; Rh/CE, Ru/CE; Pt/CM-0,5; Pt/CM-1,0; Pt/CM-1,5; Pt/CM-2,0). Por último, estos catalizadores se redujeron *in situ* antes de cada reacción con una corriente de 50 cm³N min⁻¹ de hidrógeno durante 2 h, alcanzando la temperatura de reducción con una rampa de 10 °C min⁻¹. Los catalizadores de Pt/CM se redujeron a 300 °C, mientras que los catalizadores soportados sobre carbón *Erkimia* (Pt/CE, Pd/CE, Rh/CE y Ru/CE) se redujeron a diferentes temperaturas (250-450 °C) para su correspondiente estudio.

2.2.2 Catalizadores soportados sobre zirconia sulfatada

❖ Preparación del soporte

El soporte de zirconia se preparó a partir de gel hidróxido comercial en polvo (SZOH) (7,6% en peso, en ZrO₂). Este material se comprimió dándole forma de *pellet* a partir de una prensa hidráulica (8 Torr/cm²). Posteriormente se tamizó el *pellet* para obtener una fracción de tamaño de partículas entre 0,18-0,50 mm. Y, finalmente, se calcinó así la zirconia dopada en una mufla durante 3 h a 600 °C (SZ) (Busto et al. 2010, Busto et al. 2011, Bedia et al. 2012).

❖ **Incorporación de la fase activa**

El soporte así preparado fue impregnado con las sales de platino ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y paladio (PdCl_2) mediante el método de impregnación a humedad incipiente, impregnando primero la sal de platino, seguida de la de paladio. Se prepararon así tres catalizadores bimetálicos de platino y paladio con diferentes proporciones molares Pt/Pd, las cuales fueron: 1/3 (Pt:Pd(1:3)/SZ), 1/1 (Pt:Pd/SZ) y 3/1 (Pt:Pd(3:1)/SZ). Las cantidades de precursor empleadas se ajustaron para obtener un porcentaje metálico total del 0,5% (en peso) en los tres casos. Una vez hecha la impregnación, se dejaron secar los catalizadores a temperatura ambiente durante 12 h.

❖ **Tratamiento térmico y activación del catalizador**

Los catalizadores se secaron en una mufla a 110 °C y luego se calcinaron durante 1 h a 450 °C en corriente de aire. Por último, se redujeron con un flujo de $50 \text{ cm}^3\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$ de hidrógeno a 300 °C durante 1 h.

2.2.3 *Catalizadores soportados sobre óxido mixto Ce-Sm*

❖ **Preparación del soporte**

Se prepararon cuatro catalizadores monometálicos de paladio, platino, rodio y rutenio con un porcentaje metálico del 1% (en peso) soportados sobre el óxido mixto de samario y cerio ($\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$). La preparación del soporte consistió en una mezcla física de los óxidos de cerio y samario en una relación molar de 4:1 (80% molar de CeO_2 - 20% molar de Sm_2O_3) usando un mezclador cerámico de bolas (Gómez-Sainero et al. 2005, Gómez-

Sainero et al. 2009). El soporte se calcinó posteriormente a 400 °C, a razón de 100 °C h⁻¹, durante 2 h.

❖ **Incorporación de la fase activa**

Se prepararon disoluciones de sal precursora con H₂PtCl₆ · 6H₂O para el catalizador de platino, PdCl₂ para el catalizador de paladio, RhCl₃ para el catalizador de rodio y RuCl₃ para el catalizador de rutenio. Se empleó en este caso también el método de impregnación a humedad incipiente, obteniendo así los catalizadores: Pt/Ce-Sm, Pd/Ce-Sm, Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm y Ru/CE). Los sólidos impregnados se dejaron secar a temperatura ambiente durante una noche.

❖ **Tratamiento térmico y activación del catalizador**

Los catalizadores preparados se secaron en la mufla durante 2 h a 100 °C (rampa de 50 °C h⁻¹). Posteriormente, y previamente a la reacción *in situ*, se calcinaron a 300 °C durante 1 h con 50 cm³N min⁻¹ de aire y se redujeron con 50 cm³N min⁻¹ de hidrógeno a 300 °C durante 2 h. En ambos casos se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

2.3 Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante diferentes técnicas instrumentales con el fin de determinar sus principales propiedades físico-químicas y relacionarlas con el comportamiento de los mismos en la reacción de hidrodecloración de los clorometanos. A continuación, se explican en detalle estas técnicas. En la Tabla 2-5 se resumen todas las técnicas analíticas utilizadas en esta Tesis Doctoral, junto con su objetivo y el lugar donde fueron realizadas.

Tabla 2-5. Técnicas analíticas empleadas para la caracterización de los catalizadores preparados

Técnica analítica	Objetivo	Laboratorio
ICP-MS: Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo	Cuantificación de la fase activa en el catalizador	SIIdI* (UAM)
Adsorción/desorción de N ₂	Determinación de las isothermas de adsorción del catalizador. Superficie específica	LIQ* (UAM)
DRXP: Difracción de rayos X de policristal	Determinación de la estructura y tamaño de partícula de la fase activa del catalizador	SIIdI (UAM)
HR-TEM: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	Determinación de la estructura, morfología y tamaño de la fase activa del catalizador	ICTS* (UCM) LMA* (INA*)
Quimisorción de CO	Determinación de la dispersión de las partículas metálicas	LIQ (UAM)
XPS: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	Determinación de la concentración y estado de oxidación de la fase activa en la superficie del catalizador	SCAI* (UMA)
TPR: Reducción a temperatura programada	Determinación de la reducibilidad del catalizador	LIQ (UAM)

* SIIdI = Servicio Interdepartamental de Investigación; LIQ = Laboratorios de Ingeniería Química; ICTS = Instalación Científico Tecnológica Singular (Centro Nacional de Microscopía Electrónica); LMA = Laboratorio de Microscopías Avanzadas; INA = Instituto de Nanociencia de Aragón (Universidad de Zaragoza); SCAI = Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación

2.3.1 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

El contenido en metal (platino, paladio, rodio y rutenio) de los catalizadores sintetizados se determinó mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, con un detector de masas *ICP-MS Elan 6000* de *Perkin-Elmer*, equipado con un *autosampler AS-91*. Se trata de una técnica de análisis que permite determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones desde porcentaje en peso hasta partes por billón. La técnica se basa en la excitación de un electrón, mediante un gas plasmógeno (Ar), desde su estado fundamental hasta un nivel energético superior, debida a la absorción de radiación electromagnética. El átomo así excitado vuelve nuevamente a su estado fundamental emitiendo radiación cuya energía es característica de cada elemento en particular, lo que permite detectar simultáneamente diferentes elementos, y cuya intensidad es proporcional a la cantidad de dicho elemento en la muestra analizada (Faraldos et al. 2002). Para llevar a cabo el análisis es necesario disolver completamente la muestra para lo que se utiliza un protocolo específico basado en agua regia ($\text{HNO}_3\text{:}3\text{HCl}$) y su digestión en horno microondas a 180 °C durante 15 min (*Ethos Plus* de *Milestone*).

2.3.2 Adsorción/desorción de N_2

La estructura porosa de los materiales preparados se analizó a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno. En éstas se cuantifica el volumen de N_2 adsorbido a

diferentes presiones relativas (relación entre la presión absoluta, P , y la presión de saturación, P_0) a una temperatura constante ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Las isothermas se obtuvieron en un equipo *Micrometrics Tristar II modelo 3020*. Las muestras ($\sim 0,1\text{ g}$) fueron desgasificadas (*VacPrep 061, Micromeritics*) previamente durante 12 horas a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una presión residual de $0,001\text{ Torr}$. A partir de los datos obtenidos del ciclo de adsorción y desorción de nitrógeno, se determinó la superficie específica (BET), la superficie externa y el volumen de poros de los catalizadores preparados y reducidos. Aplicando la ecuación desarrollada por *Brunauer, Emmett y Teller* (Ecuación [2-1]) (Brunauer et al. 1938), a presiones relativas de $P/P_0 = 0,03\text{-}0,3$, se obtuvieron las superficies BET.

$$\frac{P/P_0}{V \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad [2-1]$$

La superficie externa y el volumen de microporos ($< 2\text{ nm}$) se calcularon a partir del método “t-plot” (Lippens et al. 1964), o método de la isoterma universal, aplicando la ecuación de *Halsey* para determinar los valores de t , correspondientes al espesor de la capa de N_2 adsorbido en la superficie del material (Ecuación [2-2]).

$$t = 3.54 \left(\frac{-5}{\ln(P/P_0)} \right)^{1/3} \quad [2-2]$$

2.3.3 Difracción de rayos X de policristal (DRXP)

La difracción de Rayos X proporciona información detallada sobre la composición química de un sólido y permite determinar la estructura cristalina de los materiales sintetizados. Esta técnica espectroscópica se basa en las interferencias constructivas que aparecen cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra sólida, de una longitud de onda del orden de las distancias interatómicas del material de estudio. Viene definida por la *ley de Bragg* (Ecuación [2-3]), que relaciona las distancias interatómicas (d) con la longitud de onda (λ) de la radiación incidente en el material sólido y el ángulo de incidencia (θ).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [2-3]$$

De esta manera, el difractograma de una sustancia dependerá de la disposición de los átomos que la componen, la concentración de las fases cristalinas y la intensidad de las líneas de difracción. De este modo, cada especie química que sea cristalina tiene su propio difractograma característico y único.

Los análisis se realizaron en un difractómetro de Rayos X de policristal (*X'Pert PRO* de *Panalytical*), utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) y un monofiltro de Ge. El análisis se llevó a cabo de 10° a 100° de modo continuo, con un paso de barrido de $0,020^\circ \text{ s}^{-1}$ y un tiempo de adquisición de 5 s.

2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Para completar el análisis estructural de las muestras preparadas, se utilizó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*). Esta técnica permite obtener información estructural y morfológica de los catalizadores a nivel nanométrico, pudiéndose determinar el tamaño de partícula y la dispersión de la fase activa en el catalizador.

Dentro del microscopio electrónico de transmisión, se hace incidir un haz de electrones acelerados sobre la muestra, atravesándola. Los electrones transmitidos a la salida de la muestra siguen distintas trayectorias que varían en función de la estructura de la misma.

El equipo empleado para la mayoría de los análisis fue el microscopio *JEM 2100* de *Jeol*, acoplado a un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDX) *INCA x-sight 6587* de *Oxford Instruments*. La resolución del microscopio es de 0,25 nm, opera con un voltaje de aceleración de 200 kV y el aumento de la imagen puede ser de hasta 1.200.000 veces. El microscopio está equipado con una unidad STEM con detector de campo claro y una cámara *CCD ORIUS SC1000*. Los análisis de TEM de las muestras soportadas sobre zirconia sulfatada (*Capítulo 4*) se realizaron empleando un microscopio electrónico de transmisión *FEI-TITAN*, que opera a 300 kV permitiendo una resolución de 0,8 Å. El microscopio, corregido para la sonda de electrones, usa un

detector de campo oscuro de ángulo ancho elevado (HAADF) y está equipado con un detector EDS (*EDAX*) para análisis químicos.

Previamente a los análisis, las muestras fueron molturadas en un mortero de ágata hasta conseguir un polvo fino de tamaño inferior a 100 nm. El polvo resultante se suspendió en etanol y se dispersó en un baño de ultrasonidos durante unos minutos. A continuación, se depositaron sobre una rejilla de Cu revestida con carbón, dejándola secar a temperatura ambiente durante toda la noche antes de proceder a su análisis.

Las distribuciones de tamaño de partícula metálica fueron obtenidas contando entre 100 y 200 partículas en cada muestra. A partir de la distribución de tamaños, se determinaron los diámetros medios $dn = \sum(ni \cdot di) / \sum(ni)$, donde ni es el número de partículas con diámetro di .

2.3.5 Quimisorción de CO

La quimisorción de CO es una técnica analítica que permite estudiar la dispersión de la fase metálica en la superficie del catalizador. Se basa en la quimisorción selectiva de monóxido de carbono (CO) sobre el metal (Pt, Pd, Rh, Ru), formando enlaces fuertes, lo que permite calcular el número de átomos metálicos superficiales que se encuentran accesibles a los reactivos. El equipo empleado en la quimisorción de CO fue *PulseChemiSorb 2705* de *Micromeritics*.

El catalizador se redujo previamente con un flujo de 50 cm³N min⁻¹ de hidrógeno en las condiciones de temperatura y

tiempo determinadas en la preparación de cada catalizador (*Apartado 2.2*). El análisis de quimisorción se realizó a temperatura ambiente, inyectando pulsos de volumen conocido ($loop = 500 \mu\text{L}$) del gas (10% de CO en He) sobre la muestra, y registrando con un detector de conductividad térmica (TCD) la cantidad de gas no quimisorbido, hasta que la señal del detector permanecía constante. Por diferencia con el total de gas inyectado, se determina el volumen de CO adsorbido en los centros activos.

La dispersión de fase metálica (D) en el catalizador se calculó mediante las expresiones recogidas en la Ecuación [2-4]:

$$D(\%) = \frac{n_{acc}}{n_t} \cdot 100$$
$$n_{acc} = \frac{V_{gas}}{V_{gas}^M} \cdot N_A \cdot E$$
[2-4]

Donde n_{acc} es el número de moles de metal accesibles a los reactantes, n_t es el número total de moles de metal en el catalizador, V_{gas} es el volumen de gas de CO quimisorbido sobre el metal formando una monocapa en condiciones normales, V_{gas}^M es el volumen molar de gas en condiciones normales, N_A es el número de Avogadro y E corresponde a la estequiometría de la adsorción de CO sobre los átomos metálicos, y se considera con valor de 1 (Ali et al. 1998, Mahata et al. 1999, Somboonthanakij et al. 2007, Gasser-Ramirez et al. 2008).

2.3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*XPS*, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de análisis químico englobada bajo el nombre de *ESCA* (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) que permite determinar la composición atómica superficial de una muestra sólida y el estado de oxidación de sus elementos (a excepción del hidrógeno). Esta técnica permite obtener información cualitativa y cuantitativa de un sólido a partir de la energía de ligadura específica de cada elemento (Chastain et al. 1995, Faraldos et al. 2002), así como calcular la concentración de dicho elemento a partir de la intensidad de los picos fotoelectrónicos.

Al irradiar un sólido con fotones de rayos X, por efecto fotoeléctrico algunos electrones escapan de la superficie del material con una energía cinética igual a la diferencia de energía entre el fotón irradiado y la energía de enlace del electrón. De esta manera, a partir de la intensidad de los picos fotoelectrónicos, puede calcularse la concentración superficial de un determinado elemento y, a partir de la energía de ligadura específica del mismo, obtenerse información cualitativa y cuantitativa del sólido.

Los espectros fotoelectrónicos se obtuvieron utilizando un espectrómetro *Physical Electronics modelo ESCA 5700C Multitechnique System*, equipado con un analizador hemisférico y operando con una fuente de rayos X no monocromática: radiación de MgK_{α} ($h_{\nu} \sim 1253,6$ eV). Para todas las muestras se realizó un primer barrido desde 1200.0 eV de energía de ligadura

hasta 0,4 eV como análisis cualitativo o semicuantitativo. Tras eso se realizó un análisis cuantitativo en el espectro de energías de ligadura características de los elementos que componían las muestras: C1s (282-294 eV), O1s (527-540 eV), Cl2p (195-210 eV), Pt4f (69-82 eV), Pd3d (330-346 eV), Rh3d (305-318 eV), Ru3d (275-290 eV), Ce3d (870-930 eV) y Sm3d (1072-1090 eV). Para eliminar el efecto de carga, las energías de ligadura se corrigieron tomando el pico C1s como referencia (284,6 eV). La deconvolución de los espectrogramas se realizó mediante el software “*Multipak v8.2b*”.

2.3.7 Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (*TPR, temperature programmed reduction*) se realizó en las muestras para conocer las temperaturas a las que se reducían las especies metálicas (Pt, Pd, Rh y Ru) en el catalizador. El análisis consiste en medir el consumo de hidrógeno con el aumento de temperatura de manera controlada, en atmósfera reductora.

Los ensayos se realizaron en el mismo equipo que los de quimisorción, analizador *PulseChemiSorb 2705* de *Micromeritics*. El catalizador (~0,1 g) se coloca en un tubo de cuarzo provisto de un termopar, por el que se hizo pasar una mezcla reductora de 10% de H₂ en He (30 cm³N min⁻¹). Una vez estabilizado el sistema, se inició el programa de temperatura, consistente en elevar la misma 5 °C · min⁻¹ hasta 900 °C.

2.4 Medida de la actividad catalítica

A continuación, se describen los equipos utilizados en la realización de los ensayos de reacción de hidrodecloración en fase gas de clorometanos con los diferentes catalizadores, junto con el procedimiento experimental desarrollado en cada caso.

2.4.1 Instalación experimental

El diagrama de la instalación experimental de HDC se muestra en la Figura 2-1. Se compone de dos partes:

- Reactor: *Microactivity Reference* de *PID Eng & Tech*.
- Cromatógrafo de gases: *GC450* de *Varian*.

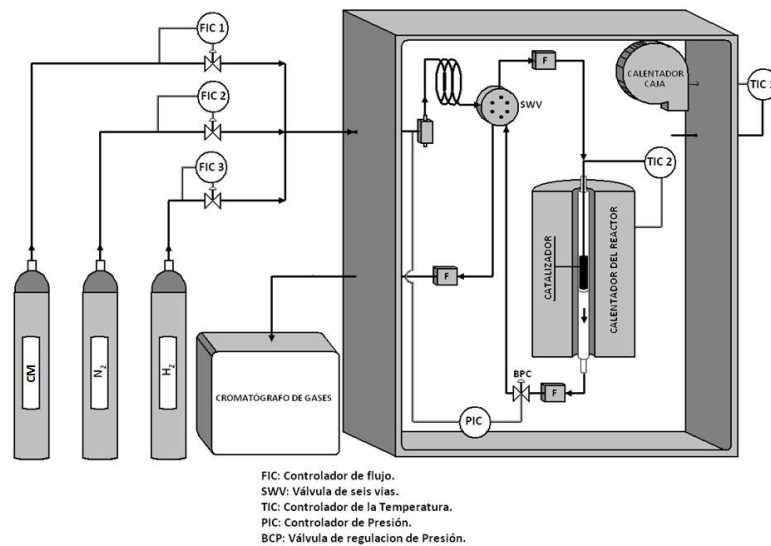


Figura 2-1. Esquema del equipo de reacción

2.4.1.1 Sistema de reacción

Los ensayos de HDC de CM's se realizaron en un equipo de reacción automatizado empleando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo. El equipo de reacción (*Microactivity Reference* de *PID Eng & Tech*) permite la regulación y control de todas las condiciones de operación: caudal de gases, temperatura y presión. Estos parámetros están centralizados en un autómata que envía la señal a un ordenador en el que el software *Processa* se encarga del control de la reacción (Figura 2-2).

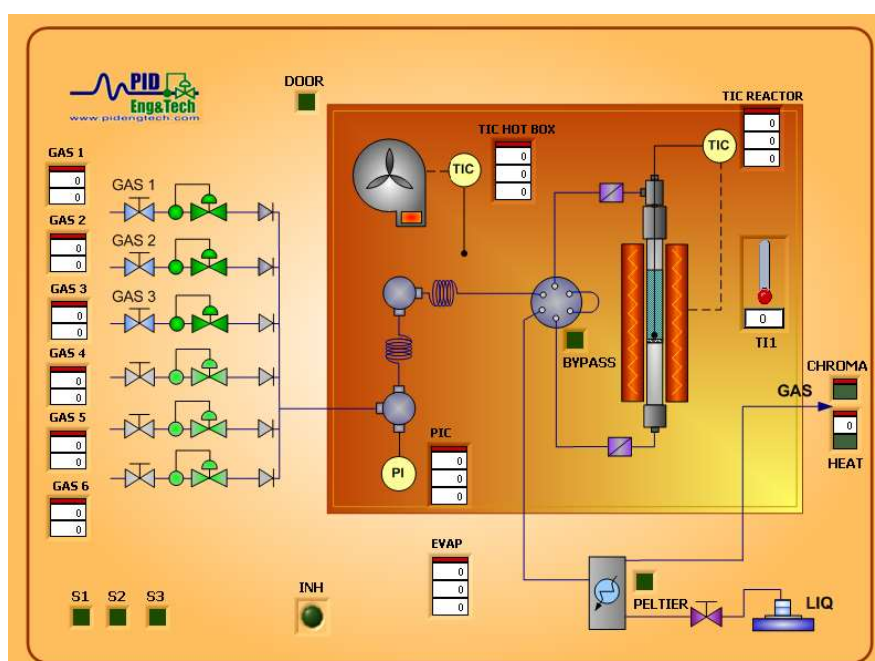


Figura 2-2. Esquema del panel de control de reacción del software *Processa* (PID Eng & Tech)

El reactor es de lecho fijo, de cuarzo y de dimensiones 0,9 cm ó 0,6 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud. El reactor

más grande ($D_i = 0,9$ cm), dispone de una placa porosa de cuarzo en la zona central sobre la que se coloca una capa de lana de cuarzo y por encima se sitúa el catalizador. En el caso del reactor más pequeño ($D_i = 0,6$ cm), el catalizador se coloca sobre lana de cuarzo por encima de un estrechamiento en la zona central (carece de placa porosa). El reactor está ubicado en el interior de un horno y el conjunto se sitúa en una caja caliente a 80 °C que permite mantener la temperatura del sistema, con el objetivo de evitar una posible condensación. La presión del sistema (PIC) se regula mediante una válvula “*back pressure*” (BCP) situada a la salida del reactor, y ésta se mantiene en 1 atm.

Los gases de reacción (CM's, H_2 y N_2) se alimentan, mediante controladores de flujo másico, por la parte superior del reactor, en flujo descendente, atravesando el lecho catalítico y se descarga por la parte inferior del mismo. Previamente a la entrada del reactor, los gases se hacen llegar a un mezclador y se introducen en una válvula de seis vías (SWV), desde la cual se dirigen directamente al sistema de análisis a través de un *bypass* o se introducen en el reactor. Los gases de salida, tanto reactantes como productos, se dirigieron al cromatógrafo de gases mediante una tubería de acero inoxidable calefactada, para evitar posibles condensaciones.

Los experimentos se realizaron en flujo continuo ajustando, en cada caso, el caudal de gas requerido y la cantidad de catalizador en función del tiempo espacial (τ) elegido (Ecuación [2-5]).

$$\tau = \frac{\omega_{cat}}{F_{CMo}} \quad [2-5]$$

Siendo ω_{cat} la masa de catalizador y F_{CMo} el caudal de gas de alimentación.

2.4.1.2 Sistema de análisis

La técnica instrumental empleada para analizar los compuestos de reacción fue la cromatografía de gases, empleando un cromatógrafo de *Varian modelo GC 450*, con las siguientes características:

- Detector de ionización de llama (FID).
- Columna capilar de sílice de características:
 - Longitud: 60 m.
 - Diámetro interno: 0,53 mm.
 - Fase estacionaria: *CP-SilicaPLOT*.
 - Gas portador: helio.

Para analizar los reactantes y productos de reacción, la temperatura de inyección se fijó en 150 °C, la temperatura del detector en 300 °C y la columna se sometió al programa de calentamiento mostrado en la Tabla 2-6.

La identificación y cuantificación de los distintos compuestos analizados se realizó a partir de calibrados absolutos obtenidos con patrones de concentraciones conocidas.

Tabla 2-6. Programa de calentamiento de la columna cromatográfica

T (°C)	Rampa (°C · min ⁻¹)	t (min)	Tiempo total (min)
40	-	2	2
60	20	2	5
80	20	2	8
120	20	7	17

2.4.2 Procedimiento experimental

Para llevar a cabo los ensayos de actividad catalítica, se pesó la cantidad de catalizador adecuada en función del tiempo espacial empleado (entre 0,10 y 0,50 g), depositándolo sobre la lana de cuarzo y la placa porosa (o estrechamiento en el caso del reactor más pequeño) dentro del reactor tubular. Esto facilita el contacto entre el termopar y el lecho catalítico en el interior del reactor y evita la pérdida del catalizador. Una vez cargado el mismo, se comprobó la estanqueidad de las conducciones del sistema.

Previamente a la reacción, se activaron *in situ* los catalizadores siguiendo el procedimiento adecuado para cada uno de ellos como se indicó en el apartado de preparación de los catalizadores (*Apartado 2.2*). Una vez concluida la etapa de reducción, se enfrió el reactor a la temperatura de reacción deseada (150-250 °C), pasando nitrógeno a través del lecho.

Para conocer la concentración exacta de CM en la alimentación, se diluyó la mezcla comercial de CM/N₂ con

nitrógeno puro para conseguir la concentración inicial deseada ($C_0 = 1000\text{-}2800$ ppmv), analizándose en el cromatógrafo de gases sin pasar por el reactor (*Bypass*).

Por último, para la reacción, se alimentaron las corrientes de CM/N_2 , hidrógeno y nitrógeno al reactor en los caudales adecuados, empleando un caudal total de gas de alimentación de $Q_t = 100 \text{ cm}^3\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$. El caudal de hidrógeno se calculó a partir del caudal de CM en función de la relación molar $\text{H}_2/\text{CM} = 10\text{-}100$. Todos los ensayos fueron realizados a presión atmosférica.

Las condiciones de operación se especificarán en cada caso a lo largo de la Tesis.

2.5 Métodos computacionales

En el último capítulo de resultados (*Capítulo 6*), se realizaron estudios computacionales con el programa *Gaussian 09* (Frisch et al. 2004, Frisch et al. 2009) mediante la teoría de la densidad de los métodos funcionales (*Density Functional Theory*, DFT), la cuál se explica a continuación. Los *clusters* de los metales de transición presentan un gran número de electrones, que reorganizan profundamente la densidad de electrones atómicos. En este trabajo, se simulaban *clusters* de platino, paladio, rodio y rutenio utilizando métodos DFT. Se empleó la función B3LYP, que combina el potencial de intercambio híbrido no local de tres parámetros (*Becke's*) (Becke 1993) y la correlación no local funcional de Lee, Yang y Parr (Lee et al. 1988). Los orbitales químicamente inertes del núcleo de los *clusters* de Pt, Pd, Rh y Ru se describieron con los potenciales efectivos centrales de Hay

y Wadt (Hay et al. 1985), que incluyen efectos relativistas sobre los electrones de valencia, mientras que los orbitales externos fueron representados con un conjunto de base doble- ζ utilizando conjunto de doble base- ζ Dunning/Huzinaga (Lanl2DZ), que también se utilizó para el resto de los átomos de las especies involucradas en este estudio. Por lo tanto, todas las simulaciones se llevaron a cabo en el nivel computacional B3LYP/Lanl2DZ, que ha demostrado ser fiable para los sistemas que implican átomos de Pd (German et al. 2001, Moc et al. 2003, Wang et al. 2003, Ni et al. 2009, Barone et al. 2010, Omar et al. 2011, Martin-Martinez et al. 2015). Se realizó una optimización completa de la geometría para los reactivos aislados, los *clusters* de Pt, Pd, Rh y Ru, y los sistemas reactante-metal. En este trabajo, los *clusters* Pt₆, Pd₆, Rh₆ y Ru₆ se utilizaron como modelos de referencia para simular los sitios activos del metal en los catalizadores, siguiendo los criterios desarrollados en trabajos anteriores (Omar et al. 2011). Todas las estructuras de los *clusters* de los diferentes metales se han optimizado para varios estados de *spin* múltiple accesibles (singlete y triplete) para determinar las estructuras más estables, asociadas con las energías más bajas. Los cálculos de frecuencia se realizaron en las geometrías optimizadas al mismo nivel de teoría, para asegurar que los sistemas estuvieran en mínimo local (sin frecuencias de vibración imaginarias).

La energía de adsorción (E_{ads}) por intermedio adsorbido se definió en términos de la energía de estabilización para las interacciones adsorbato/sustrato, calculada de acuerdo con la expresión:

$$E_{ads} = E_{(Metal-adsorbato)} - (E_{Metal} + E_{adsorbato}) \quad [2-6]$$

Donde E_{Metal} y $E_{adsorbato}$ son las energías electrónicas de los *clusters* (Pt₆, Pd₆, Rh₆ y Ru₆) y del adsorbato (DCM o TCM) aislados, respectivamente, y $E_{Metal-adsorbato}$ es la energía total de los sistemas optimizados, Pt₆/Pd₆/Rh₆/Ru₆-DCM y Pt₆/Pd₆/Rh₆/Ru₆-TCM. Por lo tanto, un valor E_{ads} positivo indica un proceso de adsorción endotérmica, mientras que un valor negativo corresponde a un proceso exotérmico. Cuanto más negativa es esa energía, más fuerte es la adsorción, ya que está favorecida. Además, se predice la energía libre teórica (G) para cada especie al mismo nivel computacional que incluye la energía electrónica (E), la energía de punto cero, las correcciones de entalpía (H) y la entropía absoluta a temperaturas seleccionadas y 1 atm, utilizando las frecuencias vibracionales calculadas y las relaciones termodinámicas estadísticas estándar. A continuación, se muestran las ecuaciones empleadas para la estimación de la entalpía de adsorción (ΔH) y la energía libre de Gibbs (ΔG):

$$\Delta H = H_{(Metal-adsorbato)} - (H_{Metal} + H_{adsorbato}) \quad [2-7]$$

$$\Delta G = G_{(Metal-adsorbato)} - (G_{Metal} + G_{adsorbato}) \quad [2-8]$$

2.6 Expresión de los resultados

Los resultados obtenidos en los ensayos de HDC se expresaron a partir de las siguientes definiciones.

2.6.1 Conversión de clorometano (X)

Se define la conversión (X) como la fracción de CM alimentado que se transforma en otros compuestos durante la reacción (Ecuación [2-9]).

$$X(\%) = \frac{\text{moles de clorometano transformados}}{\text{moles de clorometano alimentados}} \times 100 \quad [2-9]$$

2.6.2 Actividad por átomo de metal expuesto (TOF)

El TOF (*Turnover Frequency*) es la actividad específica promedio de cada átomo, que nos permite comparar la actividad de las diferentes fases activas de manera más adecuada que la conversión, ya que ésta mide la actividad global del catalizador, independientemente del número de centros activos del mismo. El TOF viene dado por la Ecuación [2-10]).

$$TOF = \frac{\text{moléculas de CM transformadas}}{\text{átomos de metal accesibles} \times \text{tiempo}} \quad [2-10]$$

El TOF puede determinarse además a partir de la evolución de la conversión a tiempos espaciales pequeños, empleando la siguiente expresión (Sainero 1997):

$$TOF = \frac{r(CMo) \cdot Pat}{D} \quad [2-11]$$

Donde, $r(CMo)$ representa la velocidad inicial, P_{at} el peso atómico y D la dispersión de la fase activa del catalizador.

2.6.3 Grado de dechloración (DCI)

El grado de dechloración (DCI) o porcentaje de dechloración se define como la fracción de moles de cloro convertidos con respecto a los moles de cloro alimentados en forma de clorometanos (Ecuación [2-12]).

$$DCI (\%) = \frac{\text{moles de cloro alimentados} - \text{moles de cloro final}}{\text{moles de cloro alimentados}} \times 100 \quad [2-12]$$

2.6.4 Selectividad hacia un producto "i" (S_i)

La selectividad a un producto "i" expresa la cantidad de reactante transformada para dar dicho compuesto según la siguiente ecuación:

$$S_i (\%) = \frac{\text{moles de clorometano transformados en } i}{\text{moles de clorometano transformados}} \times 100 \quad [2-13]$$

CAPÍTULO 3.

**EFECTO DE LA
TEMPERATURA DE
REDUCCIÓN EN LA HDC
DE DCM CON
CATALIZADORES
METÁLICOS
SOPORTADOS SOBRE
CARBÓN ACTIVO**

CAPITULO 3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN EN LA HDC DE DCM CON CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVO

Se ha demostrado en trabajos anteriores que los catalizadores basados en metales nobles como el platino, el paladio, el rodio y el rutenio soportados sobre carbón activo resultan muy efectivos en la HDC de clorometanos en fase gas (Álvarez-Montero et al. 2010a, Álvarez-Montero et al. 2010b, Álvarez-Montero et al. 2011, Martin-Martinez et al. 2013, Álvarez-Montero et al. 2015). Todos los catalizadores resultaron

bastante activos en la reacción y mostraron una alta capacidad de dechloración. Mientras con Pd/C y Pt/C se formaron principalmente hidrocarburos saturados, con Rh/C y Ru/C se formaron además cantidades significativas de olefinas. Además, Pt/C presentó una gran estabilidad durante 26 días en funcionamiento continuo, mientras que los otros tres catalizadores sufrieron una pérdida gradual de la actividad (Álvarez-Montero et al. 2011, Martin-Martinez et al. 2013, Martin-Martinez et al. 2015). En todos los casos, la caracterización de los catalizadores reveló diferencias importantes en sus propiedades físico-químicas. En particular, el estado de oxidación de los metales resultó ser una propiedad determinante en la actividad catalítica, la selectividad y la estabilidad mostradas durante la HDC. Mientras que el metal en estado cero-valente favorece la estabilidad del catalizador, la presencia de especies electro-deficientes favorecen un aumento de la actividad y la selectividad a hidrocarburos de cadena más larga (Álvarez-Montero et al. 2011, Martin-Martinez et al. 2013). Aunque el estado de oxidación de la fase activa está relacionado con la interacción de la misma con el soporte (Juszczyk et al. 1998, Ordóñez et al. 2001b, Ordóñez et al. 2002, Aristizábal et al. 2004, Amorim et al. 2005, López et al. 2006), éste puede controlarse variando la temperatura de reducción a la que se someten los catalizadores durante la preparación. Para conocer de forma más precisa la influencia del estado de oxidación sobre el comportamiento del catalizador, en este capítulo se estudia el efecto de la temperatura de reducción en catalizadores de platino, paladio, rodio y rutenio soportados sobre carbón activo *Erkimia*

(Pt/CE, Pd/CE, Rh/CE y Ru/CE) sobre la actividad catalítica de hidrodecloración, usando diclorometano como modelo de contaminante.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Con el fin de determinar la relación entre las propiedades físico-químicas de los catalizadores y su actividad, estos se caracterizaron tras su reducción a las diferentes temperaturas, mediante diferentes técnicas, cuyos resultados se detallan a continuación.

3.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C

La Tabla 3-1 muestra los valores de superficie específica (S_{BET}) de los catalizadores reducidos a distintas temperaturas (250-450 °C).

Tabla 3-1. Superficie específica de los catalizadores reducidos a distintas temperaturas

Temperatura de reducción (°C)	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)			
	Pt/CE	Pd/CE	Rh/CE	Ru/CE
250	1236	1200	1210	1216
350	1266	1246	1253	1225
450	1247	1251	1209	1206

Se trata de materiales esencialmente microporosos, con una pequeña contribución de mesoporos. Como se puede apreciar,

todas las áreas BET tienen valores similares y elevados, entorno a $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, en todos los catalizadores y temperaturas de reducción, lo cuál les hace buenos materiales para la catálisis, sin diferencias en cuanto a estructura porosa.

3.1.2 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

Se midió el contenido metálico de los catalizadores mediante ICP-MS, una vez sintetizados (frescos y sin reducir) y reducidos a la menor y mayor temperatura (250 y 450 °C). Los resultados se recogen en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2. Contenido metálico de los catalizadores frescos y reducidos a 450 °C (ICP-MS)

Temperatura de reducción (°C)	Contenido metálico (% peso)			
	Pt/CE	Pd/CE	Rh/CE	Ru/CE
NR*	0,85	0,86	0,80	0,88
250	0,86	0,85	0,81	0,86
450	1,07	1,26	0,92	0,56

*NR: No reducido (fresco)

Se puede ver cómo en todos los casos, la muestra sintetizada tiene un contenido metálico cercano al nominal (1,0% en peso). Además, se observa también que la reducción del catalizador en las condiciones más severas (450 °C) no afecta en general, de forma significativa, a la cantidad de fase activa del mismo.

3.1.3 Quimisorción de CO

Los efectos más significativos de la temperatura de reducción se pueden observar en la dispersión del metal, que se verá en este apartado, y en la proporción relativa de especies metálicas en la superficie del catalizador, que se explicará en el apartado siguiente. La Tabla 3-3 muestra los valores de dispersión metálica calculados a partir de la quimisorción de CO para los cuatro catalizadores reducidos a temperaturas entre 250 y 450 °C.

Tabla 3-3. Dispersión metálica de los catalizadores reducidos a distintas temperaturas (Quimisorción de CO)

Temperatura de reducción (°C)	Dispersión (%)			
	Pt/CE	Pd/CE	Rh/CE	Ru/CE
250	28	23	51	20
300	26	22	48	14
350	23	16	49	10
400	19	13	48	7
450	12	10	45	4

Los resultados de la quimisorción de CO indican que el catalizador de Rh/CE tiene la fase metálica más dispersa que el resto de catalizadores a todas las temperaturas de reducción probadas, observándose una ligera disminución con el aumento de la temperatura de reducción. Por su parte, los catalizadores de

Pt/CE y Pd/CE también tienen valores de dispersión bastante altos hasta los 350 °C, temperatura de reducción a partir de la cuál la dispersión disminuye en mayor medida. El catalizador que muestra los valores más bajos de dispersión es el Ru/CE, teniendo una dispersión razonable cuando se reduce a 250 °C, y comienza a disminuir drásticamente a partir de los 300 °C. Los resultados obtenidos con Ru/C difieren significativamente de los obtenidos por TEM, que se presentan más adelante, donde no se aprecia un aumento significativo del tamaño de partícula a la mayor temperatura de reducción. Esta bajada de dispersión del Ru/CE se puede atribuir a que las partículas de rutenio se encuentran principalmente en el interior de los poros del catalizador (Álvarez-Montero et al. 2010a), por lo que resulta más difícil el paso del gas. El aumento de la temperatura de reducción podría producir la migración de las partículas más al interior y empeorar la accesibilidad del gas.

La tendencia que siguen los valores de dispersión es de $Rh/CE > Pt/CE > Pd/CE > Ru/CE$. En todos los casos, la temperatura óptima de reducción, que genera los valores más elevados de dispersión, es a 250 °C, temperatura suficiente para reducir la mayor parte de las partículas metálicas, como se confirmó con los análisis de reducción a temperatura programada (TPR) que se hicieron anteriormente en catalizadores similares (Álvarez-Montero et al. 2010a).

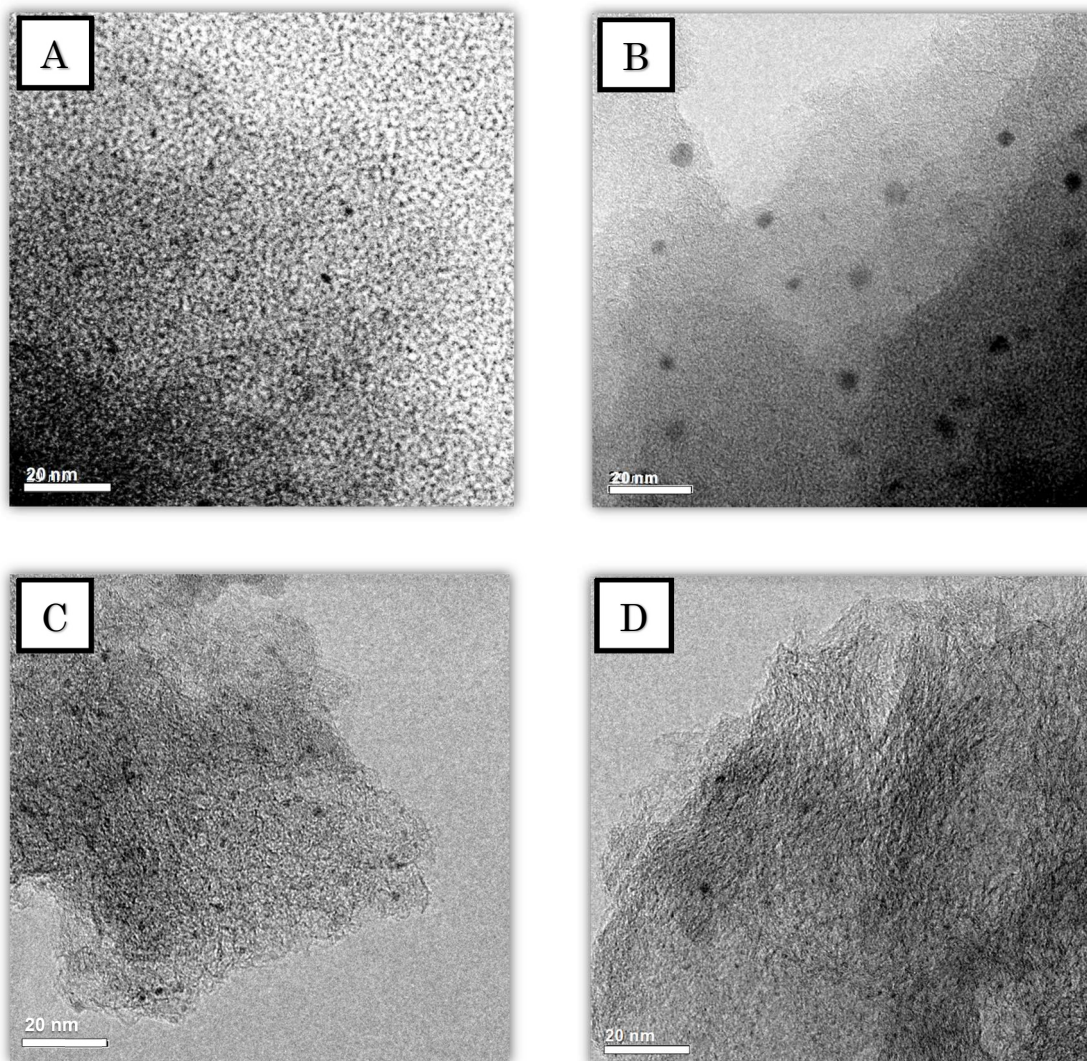
3.1.4 *Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)*

La Tabla 3-4 muestra los tamaños medios de partícula obtenidos a partir de las distribuciones de tamaño obtenidas, para los cuatro catalizadores a las temperaturas de reducción más baja y más alta, junto con los valores de dispersión calculados a partir de estos tamaños de partícula.

Tabla 3-4. Valores de los tamaños medios de partícula y las dispersiones de los catalizadores reducidos a 250 y 450 °C

Catalizador	HR-TEM		
	Temperatura reducción (° C)	d _m (nm)	D (%)
Pt/CE	250	2,0	57
	450	2,2	52
Pd/CE	250	2,5	45
	450	6,0	19
Rh/CE	250	1,9	57
	450	1,9	57
Ru/CE	250	2,0	66
	450	2,0	66

La Figura 3-1 muestra algunas micrografías de los catalizadores soportados sobre carbón activo reducidos a la mayor temperatura (450 °C).



*Figura 3-1. Micrografías TEM de los catalizadores reducidos a 450 °C:
A) Pt/CE; B) Pd/CE; C) Rh/CE y D) Ru/CE*

Los resultados permitieron observar pequeñas partículas dispersas en los cuatro catalizadores reducidos a la menor temperatura (250 °C), con tamaños promedio de 2,0, 2,5, 1,9 y 2,0 nm para Pt/CE, Pd/CE, Rh/CE y Ru/CE, respectivamente. En el caso del Rh/CE y Ru/CE los tamaños se mantienen cuando se reducen a mayor temperatura (450 °C). Los resultados son coherentes a los obtenidos por quimisorción para Rh/CE mientras que en el caso del Ru/CE, los valores de dispersión por quimisorción no se corresponden con los de microscopía electrónica, pudiendo deberse a que el rutenio se encuentra principalmente hacia el interior del catalizador, lo que dificultaría la entrada del CO, tal como se ha comentado anteriormente, obteniendo valores de dispersión más bajos.

En Pt/CE, se observa un ligero aumento del tamaño de 2,0 a 2,2 nm, que puede deberse a una pequeña sinterización de las partículas de platino, que explicaría en cierto modo la bajada de la dispersión con la temperatura de reducción observada por quimisorción. En el caso del Pd/CE, el tamaño medio de las partículas de paladio pasa de 2,5 nm a 250 °C de temperatura de reducción, a 6,0 nm a 450 °C. Si bien los valores no son idénticos a los obtenidos por quimisorción debido a los errores asociados a ambas técnicas, los resultados confirman la drástica caída de dispersión y, por tanto, la facilidad de sinterización del Pd con la temperatura de reducción cuando se compara con los otros metales (Tabla 3-4). Lo cuál ya se evidenció en trabajos anteriores (Ramos et al. 2004).

3.1.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En trabajos previos se encontró que la proporción relativa de especies metálicas (M^0/M^{n+} , donde M^0 : especie metálica cero-valente; M^{n+} : especie metálica electro-deficiente) en la superficie del catalizador es una propiedad relevante en la actividad de los catalizadores. En las Figura 3-2, Figura 3-3 y Figura 3-4 se muestran las deconvoluciones de los espectros XPS del Pt, Pd y Rh de los catalizadores de Pt/CE, Pd/CE y Rh/CE respectivamente reducidos a diferentes temperaturas. En ellos se muestran en cada caso los espectros de la especie cero-valente (línea naranja), electro-deficiente (línea morada) y el espectro total (línea negra). Sin embargo, no hay datos de XPS del Ru/CE, debido a la baja intensidad de sus espectros en todo el rango de temperaturas de reducción. Esto se debe a que las partículas de Ru están depositadas principalmente en los poros internos del catalizador, lo que hace difícil obtener datos de XPS para este catalizador (Álvarez-Montero et al. 2010a, Martín-Martínez et al. 2013).

La deconvolución de los espectros XPS de las muestras permitieron conocer los porcentajes de especie cero-valente y electro-deficiente para cada uno de los catalizadores a distintas temperaturas de reducción, además de la concentración de metal en la superficie del mismo (Tabla 3-5).

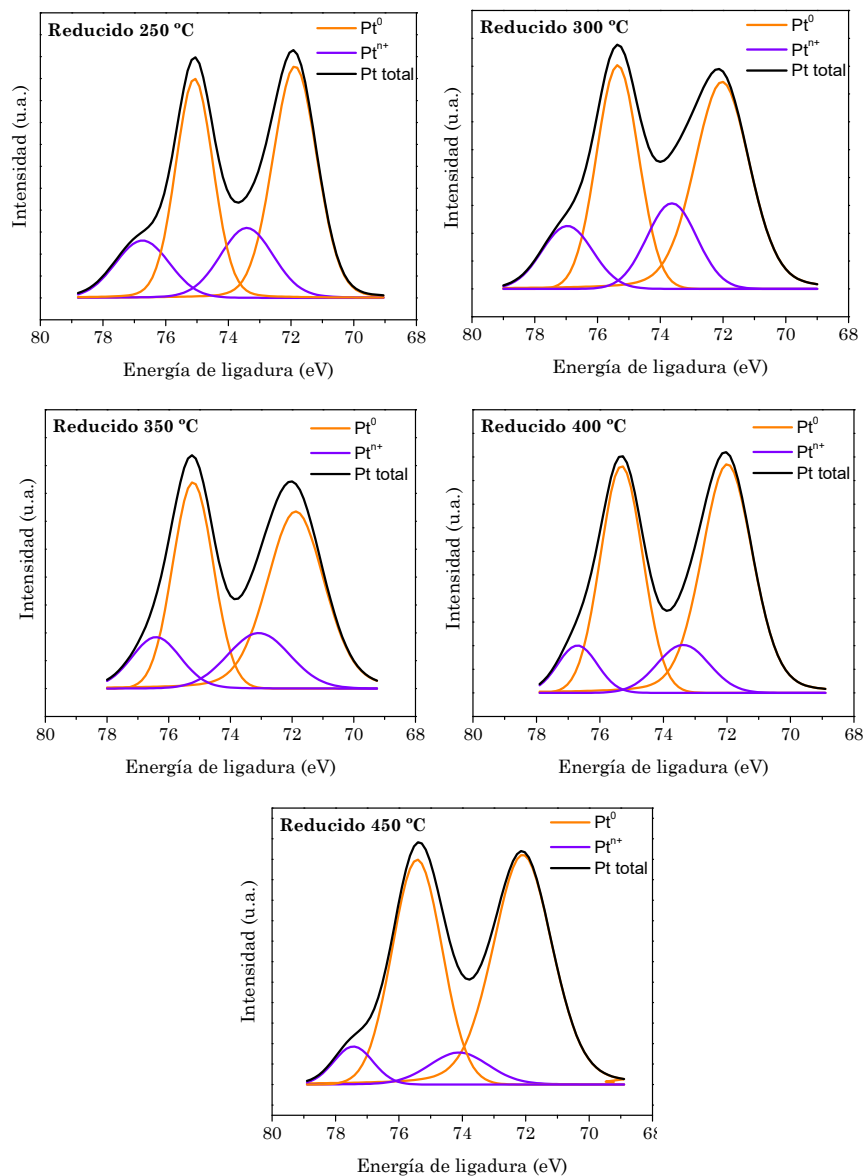


Figura 3-2. Espectros XPS del orbital 4f del Pt del catalizador Pt/CE reducido a diferentes temperaturas (Álvarez Montero, 2012)

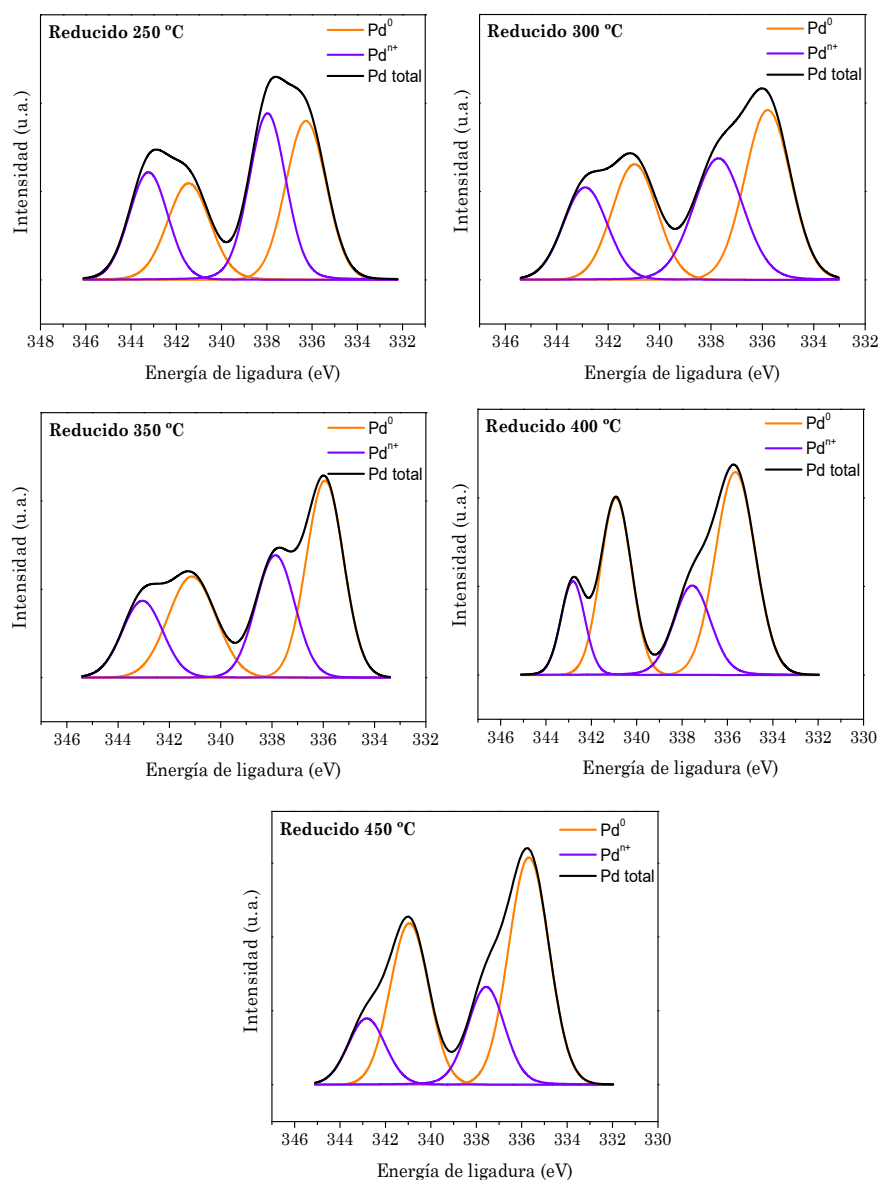


Figura 3-3. Espectros XPS del orbital 3d del Pd del catalizador Pd/CE reducido a diferentes temperaturas

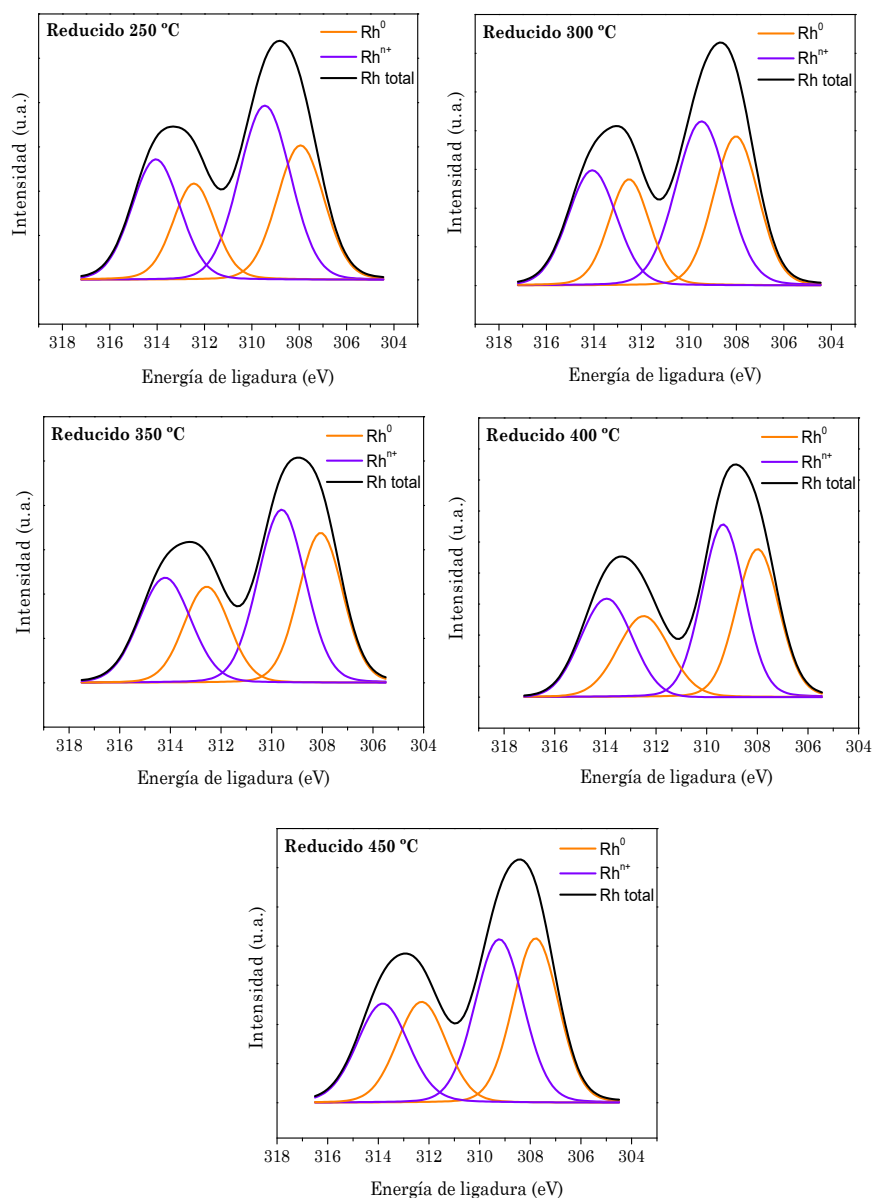


Figura 3-4. Espectros XPS del orbital 3d del Rh del catalizador Rh/CE reducido a diferentes temperaturas

Tabla 3-5. Contenido metálico en superficie y distribución de especies atómicas de los catalizadores reducidos a distintas temperaturas (XPS)

Catalizador	Temperatura de reducción (°C)	M _{XPS} (%)	M ⁰ (%)	M ⁿ⁺ (%)	M ⁰ /M ⁿ⁺
Pt/CE	250	0,06	73,3	26,7	2,8
	300	0,07	74,5	25,5	2,9
	350	0,05	75,9	24,1	3,2
	400	0,06	83,6	16,4	5,1
	450	0,07	88,2	11,8	7,5
Pd/CE	250	0,08	50,2	49,8	1,0
	300	0,09	55,5	44,5	1,3
	350	0,13	60,3	39,7	1,5
	400	0,09	70,1	29,9	2,4
	450	0,08	70,9	29,1	2,4
Rh/CE	250	1,5	41,8	58,3	0,7
	300	1,5	44,2	55,8	0,8
	350	1,4	44,7	55,3	0,8
	400	1,4	46,4	53,7	0,9
	450	1,3	48,6	51,4	0,9

Como se puede observar en la Tabla 3-5, estas dos especies aparecen a todas las temperaturas de reducción ensayadas en los catalizadores de Pt/CE, Pd/CE y Rh/CE. Se ve que la mayor parte

del platino en el Pt/CE se encuentra en forma cero-valente (Pt^0) a todas las temperaturas de reducción. Esto está de acuerdo con otros catalizadores de platino soportado sobre carbón reducidos a 250 °C y utilizados en trabajos previos (Álvarez-Montero et al. 2010a, Álvarez-Montero et al. 2011, Martin-Martinez et al. 2013, Martin-Martinez et al. 2016). Además, como puede verse, el aumento de la temperatura de reducción conlleva un incremento de la concentración de especie cero-valente en todos los catalizadores. Este efecto es evidente en los catalizadores de Pt y Pd, dónde se incrementa en mayor medida la relación de especies M^0/M^{n+} con la temperatura de reducción. Sin embargo, en el caso del Rh/CE, la proporción de especies aumenta muy poco con la temperatura de reducción, siendo mayor la especie electro-deficiente en todo caso. Esto se puede atribuir a una interacción más fuerte del precursor de Rh con la superficie del carbón, ya que las especies electro-deficientes son especies oxidadas y estables en presencia de hidrógeno. Esto también explicaría la escasa variación de la dispersión con la temperatura de reducción para este catalizador.

3.1.6 Difracción de rayos X de policristal (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de policristal (DRX) de los catalizadores frescos y reducidos a 250, 350 y 450 °C se muestran en la Figura 3-5. Como todos ellos están preparados con el mismo soporte, sus perfiles DRX son muy similares, mostrando tres picos anchos característicos de materiales carbonosos turbostráticos, alrededor de 26°, 43° y 80° (Lueking et al. 2007, Nieto-Marquez et al. 2007, Zhao et al. 2009).

Como puede verse en la Figura 3-5, los perfiles de difracción de rayos X del catalizador Pt/CE son similares a cualquiera de las temperaturas de reducción. El pico asociado al platino cero-valente situado a un valor de 2θ de $39,9^\circ$ (Persson et al. 2006, Álvarez-Montero et al. 2010a) no se aprecia en ninguno de los patrones, debido probablemente al pequeño tamaño de las partículas de platino (Tabla 3-4 y **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**A). Lo mismo ocurre en los casos de Rh y Ru, donde los picos característicos de las especies cero-valentes del rodio a 2θ de $41,1^\circ$ y el rutenio a 40° (Persson et al. 2006, Álvarez-Montero et al. 2010a) tampoco se aprecian en los patrones DRX de los catalizadores de Rh/CE y Ru/CE, respectivamente (Figura 3-5), lo que confirma el pequeño tamaño de partícula a todas las temperaturas de reducción (Tabla 3-4 y Figura 3-1C y D). En los perfiles de DRX del Pd/CE (Figura 3-5), es posible ver el pico asociado al paladio cero-valente a la mayor temperatura de reducción (450°C) a 2θ de $40,1^\circ$ (plano 111) (o) (Persson et al., 2006; Álvarez-Montero et al., 2010b). La razón de que aparezca a la mayor temperatura de reducción se debe al aumento del tamaño de partícula, como se ha visto anteriormente (Tabla 3-4 y Figura 3-1B).

En todos los catalizadores, se aprecia un pico a 35° (*) a la menor temperatura de reducción (250°C), que podría tratarse de cierta proporción de cloruros metálicos (PtCl_2 , PdCl_2 , RhCl_3 y RuCl_3), provenientes de los precursores empleados en su preparación, que desaparecen al aumentar la temperatura de reducción, ya que ésta favorece la desorción de los cloruros de la superficie del carbón.

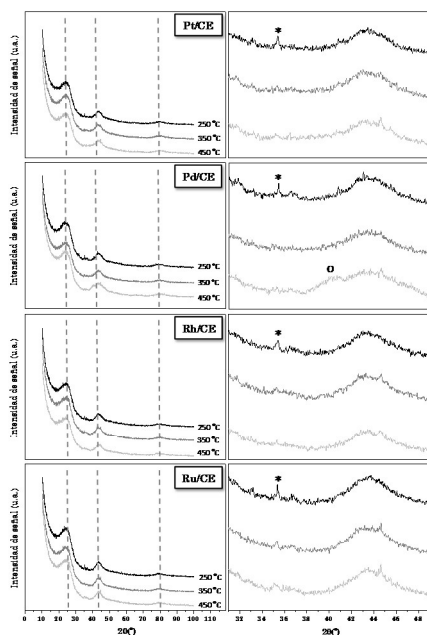


Figura 3-5. Difractogramas de los catalizadores reducidos a diferentes temperaturas y zoom de la zona de 30-50° (derecha): (*) Cloruros metálicos; (o) Pd

3.2 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se realizaron ensayos de HDC de DCM con los catalizadores Pt/CE, Pd/CE, Rh/CE y Ru/CE sintetizados y reducidos a las diferentes temperaturas, empleando las condiciones de operación que se muestran en la Tabla 3-6. El tiempo espacial empleado en todos los casos fue de $0,6 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$.

El comportamiento de los catalizadores en función de la temperatura de reducción de los mismos fue evaluado en términos de conversión de DCM, actividad intrínseca metálica o *turnover frequency* (TOF), grado de decloración y selectividad a los diferentes productos de reacción.

Tabla 3-6. Condiciones de operación empleadas en la HDC de DCM con catalizadores metálicos soportados sobre carbón activo (Pt/CE, Pd/CE, Rh/CE y Ru/CE)

$$Q = 100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$$

Concentración inicial de DCM (Co)	1000
Contenido metálico (en peso)	1,0 %
Temperatura de reducción	250-450 °C
Temperatura de reacción	150-250 °C
H ₂ /DCM	100
Tiempo espacial (τ)	$0,6 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.2.1 Pt/CE

Los valores de conversión inicial de DCM obtenidos con el catalizador Pt/CE en función de la temperatura de reducción a

diferentes temperaturas de reacción en las condiciones de operación que se mostraron en la Tabla 3-6, se muestran en la Figura 3-6.

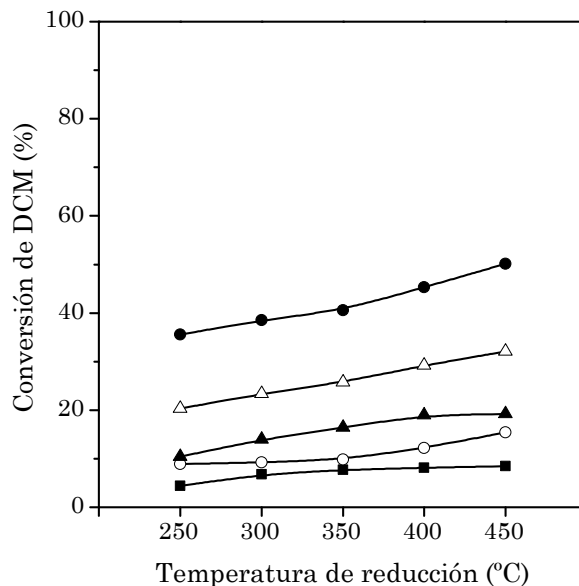


Figura 3-6. Conversión de DCM con la temperatura de reducción del Pt/CE a diferentes temperaturas de reacción: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (△) y 250 °C (●)

Se observa un incremento de la conversión con la temperatura de reducción a todas las temperaturas de reacción, que puede estar relacionado con el aumento de la proporción de la especie activa del platino (Pt^0), a pesar de la disminución en la dispersión (Tabla 3-3, Tabla 3-5).

La Figura 3-7 muestra los valores de actividad intrínseca (TOF), dispersión y proporción de especies de platino en el

catalizador Pt/CE a diferentes temperaturas de reducción, a la menor temperatura de reacción (150 °C).

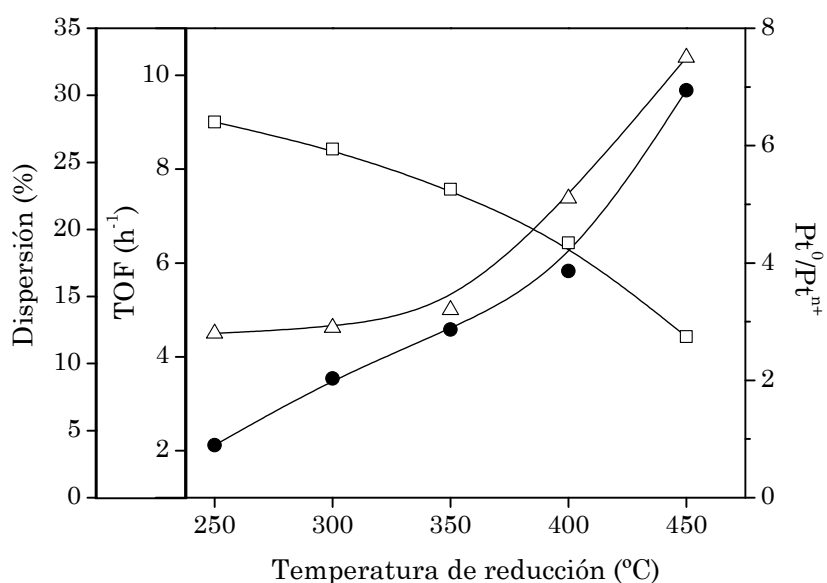


Figura 3-7. Dispersión (\square , determinada por quimisorción de CO), relación Pt^0/Pt^{n+} (Δ) y TOF (\bullet) del Pt/CE en la HDC de DCM ($\tau = 0,6 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)

Se puede observar un aumento significativo del TOF con la temperatura de reducción. Este aumento se puede atribuir al aumento de la proporción de especie cero-valente del Pt, como se aprecia en la Figura 3-7 y se pudo ver en la Tabla 3-5, ya que en trabajos anteriores se vió que los centros cero-valentes del Pt (Pt^0) eran los centros más activos en la HDC de clorometanos (Álvarez-Montero et al. 2011, Martín-Martínez et al. 2013). Además, se puede observar cómo la disminución de la dispersión afecta en menor grado a la actividad del catalizador de Pt/CE. Si calculáramos los valores de TOF a partir de los tamaños medios

de partícula obtenidos por TEM (Tabla 3-4), a la temperatura de reducción de 250 °C es de 1,04 h⁻¹ y a 450 °C es de 2,23 h⁻¹. Estos valores son mucho más bajos que los calculados mediante quimisorción de CO, debido a los pequeños tamaños de partícula, aunque el TOF aumenta con la temperatura de reducción de la misma forma.

La Tabla 3-7 muestra los valores de selectividad a los productos de reacción en la HDC de DCM con el catalizador Pt/CE a diferentes temperaturas de reacción (150-250 °C) y reducción (250-450 °C) del catalizador. Como en trabajos anteriores con catalizadores de platino (Álvarez-Montero et al. 2010a, Álvarez-Montero et al. 2011, Martín-Martínez et al. 2013), los únicos productos de reacción obtenidos en estas condiciones fueron metano y monoclorometano. No se obtienen selectividades apreciables a hidrocarburos de más de un átomo de carbono debido a la alta proporción de Pt en estado cero-valente, ya que la formación de estos compuestos está favorecida en las especies metálicas en estado electro-deficiente. Se puede ver que la selectividad a metano es elevada en todos los casos (> 85%) y aumenta con la temperatura de reducción, en detrimento de la de MCM.

Tabla 3-7. Selectividades a los productos de reacción con el catalizador Pt/CE reducido a diferentes temperaturas

T _{reacción} (°C)	T _{reducción} (°C)	Selectividad (%)	
		CH ₄	MCM
150	250	87,1	12,9
	300	85,6	14,4
	350	85,9	14,1
	400	86,5	13,5
	450	88,2	11,8
175	250	87,6	12,4
	300	85,8	14,2
	350	86,5	13,5
	400	86,7	13,3
	450	89,0	11,0
200	250	88,1	11,9
	300	85,0	15,0
	350	87,0	13,0
	400	86,9	13,1
	450	89,5	10,5
225	250	89,2	10,8
	300	87,6	12,4
	350	88,7	11,3
	400	88,6	11,4
	450	90,2	9,8
250	250	90,5	9,5
	300	89,9	10,1
	350	90,4	9,6
	400	90,7	9,3
	450	91,8	8,2

Por último, la Figura 3-8 engloba el grado de decloración global y las selectividades obtenidas a productos clorados (MCM) y no clorados (metano) a diferentes temperaturas. Se puede ver que la decloración total aumenta con la temperatura de reducción, al igual que aumenta la selectividad a productos no clorados, de acuerdo al aumento de la conversión y el TOF.

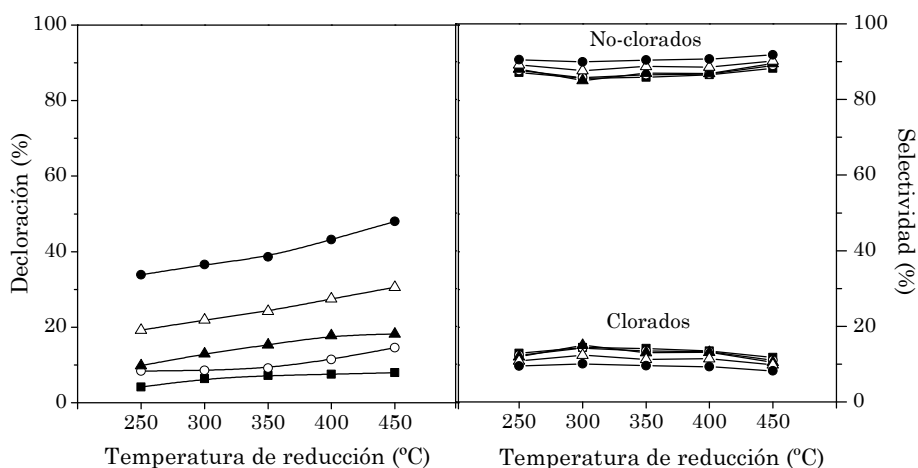


Figura 3-8. Grado de decloración y selectividades con la temperatura de reducción del Pt/CE a diferentes temperaturas de reacción: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (Δ) y 250 °C (●)

3.2.2 Pd/CE

La Figura 3-9 muestra la evolución de las conversiones iniciales de DCM con la temperatura de reducción del Pd/CE a diferentes temperaturas de reacción. Como puede verse, a diferencia del Pt/CE, la conversión de DCM disminuye significativamente con la temperatura de reducción en todo el rango estudiado (250-450 °C). Esto se debe a la asociación de dos

efectos negativos, la disminución de la especie electro-deficiente conforme aumenta la temperatura de reducción (Tabla 3-5), que, en el caso del Pd, es la especie más activa en la HDC de DCM (de Pedro et al. 2006, de Pedro et al. 2010, Álvarez-Montero et al. 2010b, Martin-Martinez et al. 2013, Martin-Martinez et al. 2016), y al drástico descenso de la dispersión del paladio.

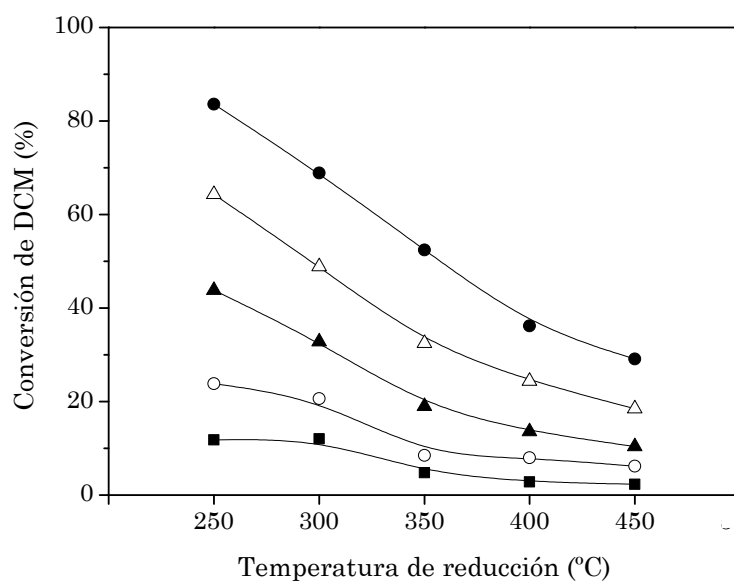


Figura 3-9. Conversión de DCM con la temperatura de reducción del Pd/CE a diferentes temperaturas de reacción: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (△) y 250 °C (●)

La Figura 3-10 muestra los valores de actividad intrínseca por átomo de paladio (TOF), dispersión metálica y proporción de especies de paladio a las distintas temperaturas de reducción. Se puede ver una disminución del TOF con la temperatura de reducción hasta una temperatura de 400 °C, debido a la disminución de la proporción de especie electro-deficiente del

paladio (Pd^{n+}), que, como se ha comentado anteriormente, es la especie más activa para este catalizador. A partir de 400 °C el TOF se mantiene a pesar de la importante disminución de la dispersión, lo que indica que en el rango analizado (2-6 nm) el tamaño de partícula tiene un efecto importante sobre la actividad global ya que disminuye el área metálica considerablemente pero no tiene un efecto significativo sobre la actividad intrínseca del catalizador, que sí se ve muy afectada por el estado de oxidación del Pd.

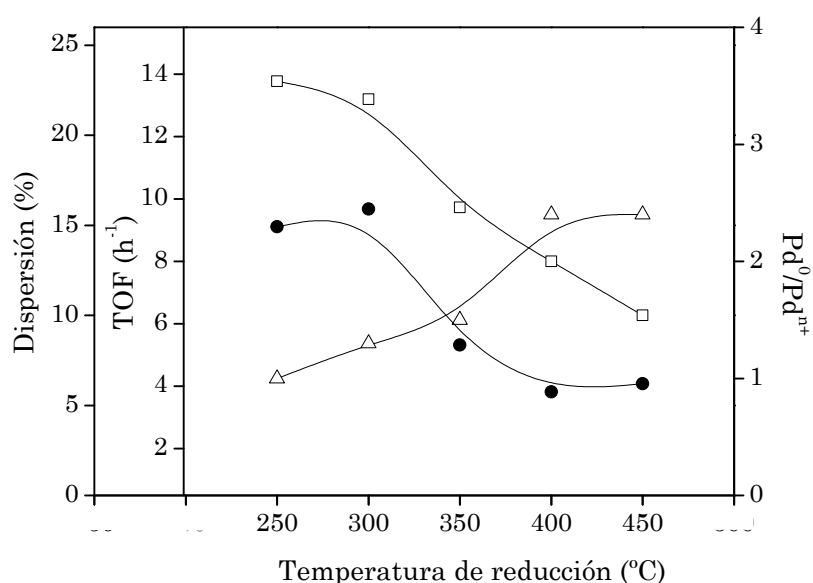


Figura 3-10. Dispersión (\square , determinada por quimisorción de CO), relación $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{n+}$ (Δ) y TOF (\bullet) del Pd/CE en la HDC de DCM ($\tau = 0,6 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)

Los productos de reacción generados en la HDC de DCM con Pd/CE en las condiciones detalladas (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) fueron fundamentalmente metano,

etano y monoclorometano, y también se formaron pequeñas cantidades de propano. Las selectividades obtenidas a las diferentes temperaturas de reacción y reducción del catalizador se muestran en la Tabla 3-8.

Se puede observar que el aumento de la temperatura de reducción produce una disminución de la selectividad a hidrocarburos de más de un átomo de carbono, debido a la reducción de la proporción de la especie electro-deficiente (Álvarez-Montero et al. 2010b, Martin-Martinez et al. 2013). Por otra parte, disminuye también la selectividad a metano y aumenta considerablemente la de monoclorometano, lo que produce una disminución del grado de dechloración del efluente (Figura 3-11). Esto se puede atribuir en parte a la disminución de la especie Pd^{n+} , ya que trabajos anteriores de simulación molecular mostraron la elevada capacidad de adsorción de hidrógeno de esta especie en comparación con la cero-valente (Omar et al. 2011).

Tabla 3-8. Selectividades a los productos de reacción con el catalizador Pd/CE reducido a diferentes temperaturas

T _{reacción} (°C)	T _{reducción} (°C)	Selectividad (%)			
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	MCM
150	250	80,6	3,0	0	16,4
	300	77,0	0	0	23,0
	350	69,5	0	0	30,5
	400	65,3	0	0	34,7
	450	63,8	0	0	36,2
175	250	80,8	5,7	0	13,4
	300	77,1	4,3	0	18,6
	350	72,1	2,5	0	25,3
	400	70,0	0	0	30,0
	450	68,6	0	0	31,4
200	250	79,3	9,9	0	10,8
	300	77,2	7,5	0	15,4
	350	74,6	4,6	0	20,8
	400	72,7	2,8	0	24,5
	450	72,3	2,0	0	25,7
225	250	75,0	15,2	0,8	9,0
	300	74,9	11,9	0,7	12,5
	350	76,2	7,6	0	16,2
	400	75,5	5,0	0	19,5
	450	75,4	3,7	0	20,9
250	250	71,1	20,1	1,2	7,6
	300	71,5	17,4	1,1	10,0
	350	75,3	11,8	0,8	12,2
	400	76,2	7,9	0,2	15,7
	450	76,9	6,0	0	17,0

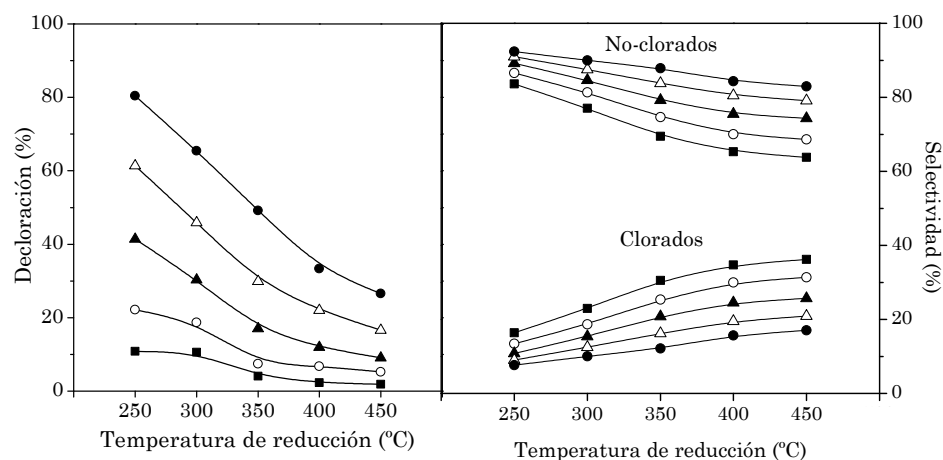


Figura 3-11. Grado de decloración y selectividades con la temperatura de reducción del Pd/CE a diferentes temperaturas de reacción: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (△) y 250 °C (●)

3.2.3 Rh/CE

Los valores de conversión inicial de DCM obtenidos con Rh/CE a distintas temperaturas de reducción y reacción se representan en la Figura 3-12. Como se puede ver, no se aprecian diferencias significativas de conversión con la temperatura de reducción en el rango de 250 a 450 °C, lo cuál se puede deber a que no había tampoco diferencias significativas en la dispersión ni en la proporción de especies Rh^0/Rh^{n+} en función de la temperatura de reducción (Tabla 3-3 y Tabla 3-5).

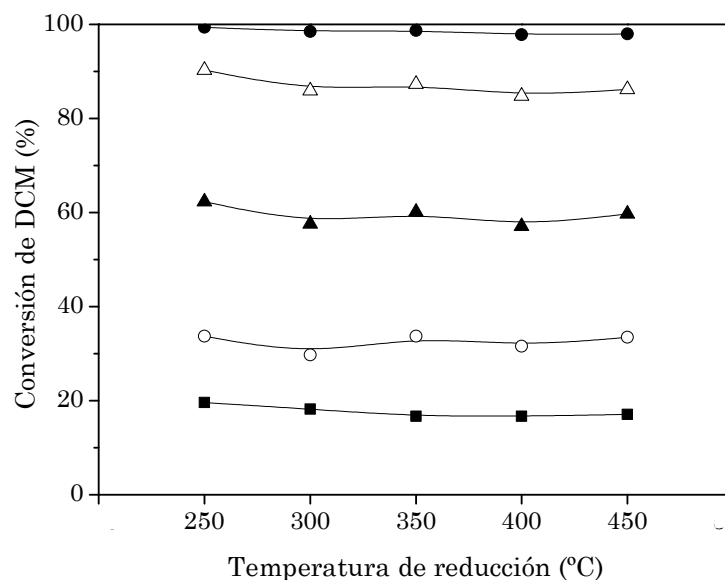


Figura 3-12. Conversión de DCM con la temperatura de reducción del Rh/CE a diferentes temperaturas de reacción: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (△) y 250 °C (●)

La Figura 3-13 representa los valores de TOF, dispersión y relación de especies de rodio del catalizador Rh/CE en las condiciones detalladas. Se puede ver que la dispersión disminuye muy poco, y la proporción de especies $\text{Rh}^0/\text{Rh}^{n+}$ aumenta ligeramente con la temperatura de reducción. Sin embargo, no se trata de cambios significativos, lo que lleva a que no exista variación en la actividad del catalizador (TOF) con la temperatura de reducción en el rango estudiado.

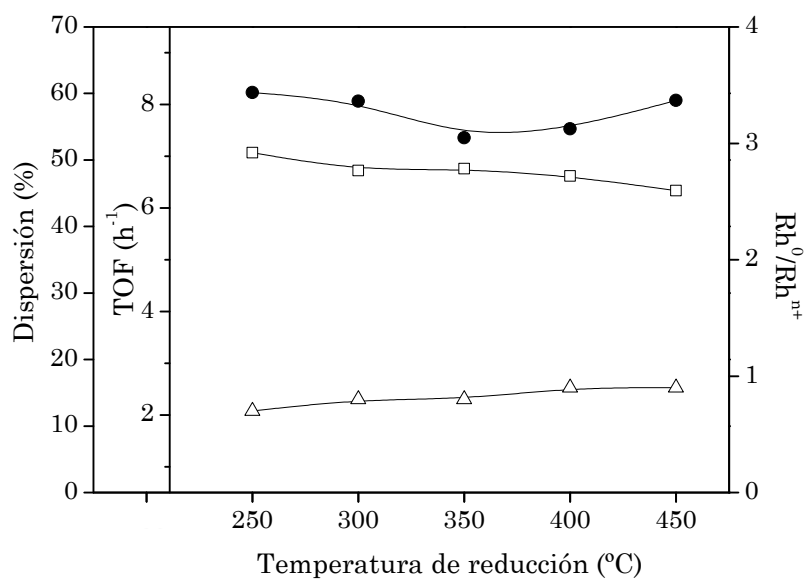


Figura 3-13. Dispersión (\square , determinada por quimisorción de CO), relación Rh^0/Rh^{n+} (Δ) y TOF (\bullet) del Rh/CE en la HDC de DCM ($\tau = 0,6 \text{ kg h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)

Las selectividades a los principales productos de reacción con el catalizador Rh/CE se muestran en la Tabla 3-9.

Tabla 3-9. Selectividades a los productos de reacción con el catalizador Rh/CE reducido a diferentes temperaturas

T _{reacción} (°C)	T _{reducción} (°C)	Selectividad (%)				
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	MCM
150	250	74,6	7,3	1,7	0,6	15,7
	300	77,0	7,4	1,7	0,1	13,7
	350	77,8	7,2	1,6	0,4	13,3
	400	76,6	6,9	1,5	0,5	14,4
	450	77,2	6,3	1,4	0,4	14,7
175	250	74,2	11,3	3,1	0,8	10,3
	300	75,6	9,4	2,6	0,7	11,7
	350	77,1	10,2	2,6	0,7	10,0
	400	75,9	9,9	2,5	0,7	11,0
	450	76,1	9,4	2,6	0,8	11,1
200	250	71,5	15,3	4,4	1,1	7,8
	300	73,3	13,1	3,8	1,0	8,7
	350	75,0	13,6	3,8	0,9	7,6
	400	74,0	12,9	3,6	0,9	8,5
	450	74,4	12,1	3,8	1,1	8,6
225	250	68,1	19,0	5,7	1,4	5,8
	300	70,3	16,6	5,1	1,3	6,7
	350	72,6	16,9	4,6	1,0	5,9
	400	71,7	16,0	4,7	1,1	6,5
	450	72,5	14,8	4,9	1,3	6,6
250	250	64,8	22,1	6,9	1,7	4,6
	300	67,5	19,4	6,3	1,6	5,3
	350	71,0	19,1	5,3	1,1	4,6
	400	69,1	18,7	5,8	1,4	5,1
	450	71,1	16,6	5,6	1,5	5,2

Se obtuvo principalmente metano (selectividades > 60%), formándose también otros hidrocarburos mayores (etano, propano y n-butano), además de MCM. Se observa una mayor proporción de hidrocarburos con mayor número de átomos de carbono que con los catalizadores Pt/CE y Pd/CE debido a la mayor proporción de especies electro-deficientes en este catalizador (Álvarez-Montero et al. 2010a, Martín-Martínez et al. 2013). Dado que la relación de especies Rh^0/Rh^{n+} no varió significativamente, se puede ver que las selectividades no sufren variaciones significativas con la temperatura de reducción. Si bien, la ligera disminución de las especies electro-deficientes conforme aumenta la temperatura de reducción, dio lugar a una ligera disminución en la selectividad hacia los productos C_2-C_3 , en favor del metano. Por las mismas razones no se observa una variación significativa de la decloración global con la temperatura de reducción (Figura 3.14).

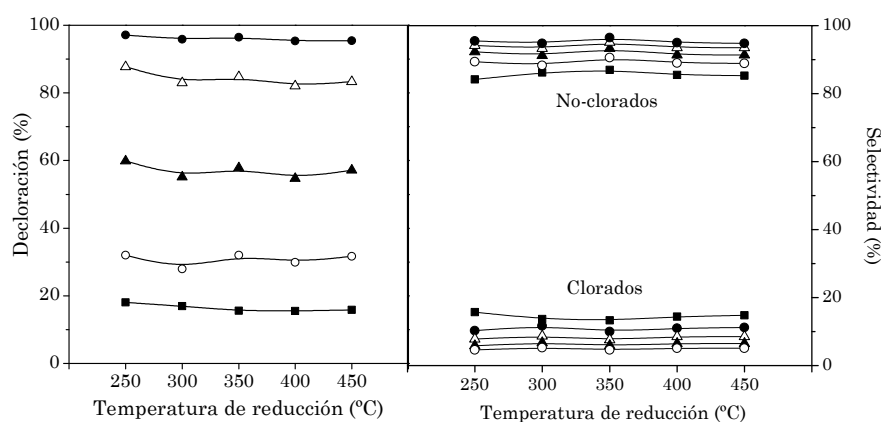


Figura 3-14. Grado de decloración y selectividades con la temperatura de reducción del Rh/CE a diferentes temperaturas de reacción: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (Δ) y 250 °C (●)

3.2.4 *Ru/CE*

La Figura 3-15 muestra los valores de conversión inicial obtenidos a diferentes temperaturas de reducción y reacción con el catalizador de Ru/CE en la HDC de DCM. Se puede observar que al igual que para Rh/CE, la conversión de DCM no muestra variaciones significativas con la temperatura de reducción. Esto se puede atribuir a que no se produce sinterización con el aumento de la temperatura de reducción, tal y como se observó mediante TEM (tabla 3.4), y sugiere que tampoco hay modificación significativa del estado de oxidación de las partículas metálicas.

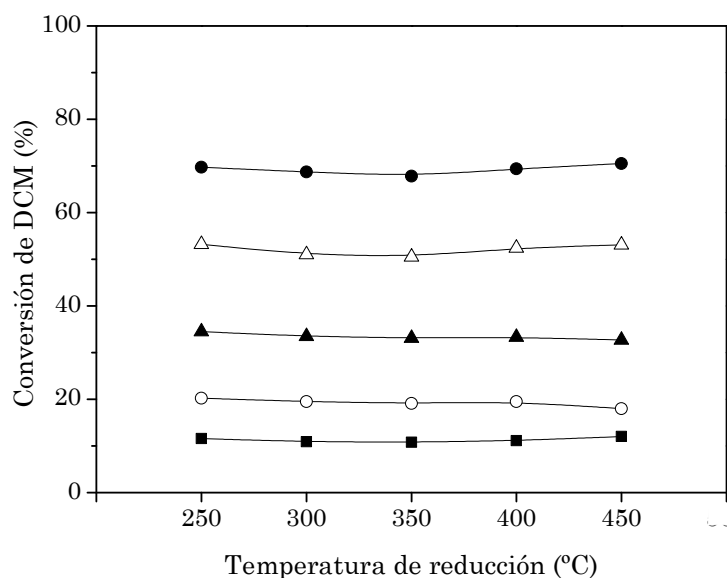


Figura 3-15. Conversión de DCM con la temperatura de reducción del Ru/CE a diferentes temperaturas de reacción: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (△) y 250 °C (●)

En los catalizadores anteriores (Pt/CE, Pd/CE y Rh/CE), los valores de TOF se calcularon usando los valores de dispersión obtenidos por la quimisorción de CO (Tabla 3-3, Figura 3-7, Figura 3-10, Figura 3-13). Sin embargo, en el caso del Ru/CE, los valores de dispersión obtenidos por quimisorción son poco fiables por las razones que ya se han expuesto anteriormente. Por tanto, en este caso, solo se calcularon los valores de TOF a las temperaturas de reducción extremas dentro del rango estudiado (250-450 °C), ya que son las temperaturas para las que se disponía de datos determinados a partir del tamaño de partícula obtenido por HR-TEM (Tabla 3-4), obteniéndose valores similares de TOF de 3,3 y 3,5 h⁻¹ para las temperaturas de reducción de 250 °C y 450 °C, respectivamente. Esto sugiere que al igual que en Rh/CE, no parece haber una modificación sustancial del estado de oxidación con la temperatura de reducción.

La Tabla 3-10 muestra los valores de selectividad de los productos obtenidos en la HDC de DCM con Ru/CE a las distintas temperaturas de reacción y reducción. Como se puede ver, la selectividad a metano es algo inferior que con los otros catalizadores y aparece una mayor diversidad de productos. En este caso, se observa un aumento algo mayor de la selectividad a metano que con Rh/CE con la temperatura de reducción, en detrimento de la selectividad a clorados, lo que se traduce en un ligero aumento de la dechloración (Figura 3-16).

Tabla 3-10. Selectividades a los productos de reacción con el catalizador Ru/CE reducido a diferentes temperaturas (T_{reac} = temperatura reacción; T_{red} = temperatura reducción)

T_{reac} (°C)	T_{red} (°C)	Selectividad (%)							
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	1-C ₄ H ₈	MCM
150	250	75,1	9,3	0	6,1	0	0	0	7,2
	300	74,2	9,7	0	6,2	0	2,3	0	7,6
	350	75,0	9,6	0	5,8	0	2,3	0	7,2
	400	76,3	9,6	0	5,6	0	2,2	0	6,3
	450	78,5	9,1	0	4,9	0	1,9	0	5,6
175	250	66,6	12,0	0,2	9,0	0	4,0	0	8,2
	300	66,2	12,2	0,2	8,7	0	4,0	0	8,7
	350	67,8	12,0	0,2	8,3	0	3,8	0	7,9
	400	69,9	11,9	0,2	7,8	0	3,5	0	6,8
	450	72,6	11,6	0,2	6,9	0	3,1	0	5,5
200	250	59,4	14,2	0,6	9,9	0,6	4,5	0	10,9
	300	59,0	14,3	0,6	9,7	0,6	4,5	0	11,4
	350	60,9	14,1	0,6	9,3	0,5	4,3	0	10,3
	400	63,7	14,0	0,5	8,8	0,4	4,0	0	8,6
	450	67,4	13,7	0,5	8,1	0,4	3,6	0	6,3
225	250	50,8	16,0	1,7	9,6	1,9	4,2	0	15,8
	300	49,2	16,4	1,8	9,2	1,8	4,0	0	17,5
	350	52,7	15,7	1,6	9,3	1,6	4,2	0	14,9
	400	56,6	15,7	1,4	9,0	1,1	4,1	0	12,1
	450	61,8	15,5	1,3	8,5	1,1	3,7	0	8,2
250	250	43,1	14,9	4,7	6,6	4,6	2,6	0,2	23,3
	300	42,0	15,0	4,8	6,4	4,5	2,5	0,2	24,6
	350	45,0	14,8	4,5	6,6	4,2	2,8	0,2	21,9
	400	49,7	14,9	4,3	6,6	3,5	2,8	0	18,1
	450	56,1	15,3	3,6	6,9	3,1	3,0	0	11,9

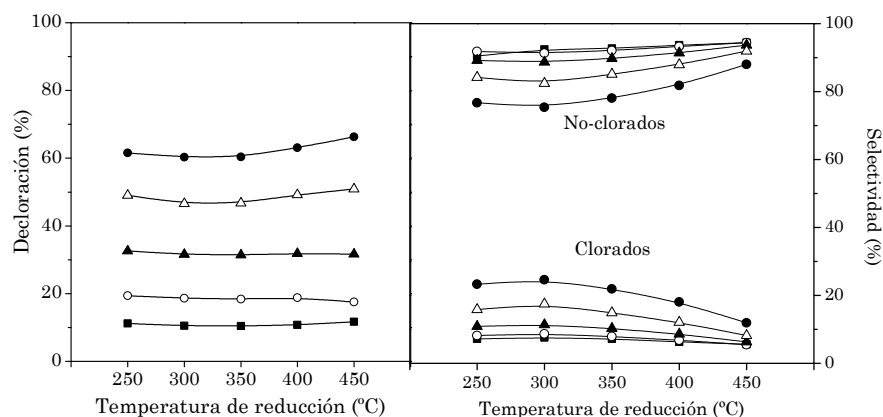


Figura 3-16. Grado de decloración y selectividades con la temperatura de reducción del Ru/CE a diferentes temperaturas de reacción: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (△) y 250 °C (●)

3.2.5 *Análisis de la relación estructura-reactividad*

De los resultados expuestos anteriormente se deduce que el Pd es el metal más proclive a la sinterización, por lo que un aumento de la temperatura de reducción origina una disminución importante del área metálica disponible para la reacción lo que se traduce en un importante descenso de la conversión. Esta sinterización es mucho menos acusada en el caso del Pt y los catalizadores más resistentes son Rh/CE y Ru/CE. Por otra parte, el aumento de la temperatura de reducción favorece la formación de metal en estado cero-valente de forma evidente en los catalizadores de Pd y Pt lo que afecta de forma diferente a la actividad de los catalizadores. En el caso del catalizador Pd/CE, como la especie más activa es la electro-deficiente, la disminución de su proporción produce una disminución de la actividad

intrínseca del catalizador (TOF), lo que unido a la disminución de la dispersión lleva a un descenso drástico de la actividad global del catalizador con la temperatura de reducción. Por el contrario, como la especie cero-valente es la más activa en el caso del Pt, el aumento de la proporción de esta especie se traduce en un aumento del TOF que compensa la posible disminución de la actividad que fuera provocada por el descenso de la dispersión al aumentar la temperatura de reducción, aumentando la actividad global del catalizador con la temperatura de reducción. En el caso del Rh/C no se observa una modificación significativa del estado de oxidación del metal con la temperatura de reducción, que unido a la ausencia de sinterización, provoca que no haya variaciones significativas de la conversión global ni del TOF. Algo similar ocurre para Ru/CE, si bien en este caso no se ha podido evidenciar la evolución del estado de oxidación con la temperatura de reducción. El aumento de la proporción de metal en estado cero-valente disminuye la selectividad a hidrocarburos de más de un átomo de carbono en todos los casos, lo que está de acuerdo con lo obtenido en trabajos anteriores. Sin embargo, el efecto sobre la selectividad a metano y monoclorometano sigue tendencias diferentes para Pd/CE con respecto a los demás metales. En estos últimos aumenta la selectividad a metano y disminuye la de monoclorometano con el aumento de la proporción de metal en estado cero-valente, lo que está de acuerdo con el hecho comúnmente aceptado de que el hidrógeno se disocia preferentemente en estas especies. Pero para Pd/CE ocurre justo lo contrario, excepto cuando se trabaja a las temperaturas de reacción más altas, en las que la selectividad a metano sí

aumenta con la temperatura de reducción, aunque la de monoclórometano no disminuye. Esto se puede atribuir a la peculiar capacidad del Pd electro-deficiente para disociar hidrógeno a diferencia de lo que ocurre con los demás metales demostrado por los estudios de simulación molecular (Omar et al. 2011). El análisis de los resultados obtenidos con el catalizador Pd/CE demuestran otro punto de singular importancia. En el rango de tamaños de partícula de 2-6 nm, el tamaño de partícula no tiene influencia significativa sobre la actividad intrínseca del catalizador (TOF) y la selectividad, ya que en aquellas temperaturas de reducción para las que el estado de oxidación del metal es similar, pero varía el tamaño de partícula, no se observa un cambio apreciable de este parámetro. Esto está de acuerdo con los estudios de simulación molecular donde *clusters* con un pequeño número de átomos presentan gran capacidad de disociación de los reactantes y valida el uso de esta aproximación para el análisis de la reactividad de estos catalizadores siempre que nos movamos en ese rango de tamaños de partícula para el metal.

CAPÍTULO 4.

OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Pd SOPORTADOS SOBRE ZIRCONIA SULFATADA

CAPITULO 4. OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Pd SOPORTADOS SOBRE ZIRCONIA SULFATADA

En este capítulo se trata de optimizar los catalizadores bimetálicos de platino y paladio soportados sobre zirconia sulfatada ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, SZ), que dieron buenos resultados para la HDC de DCM y TCM en un trabajo anterior (Bedia et al. 2012). En este trabajo, se estudió el comportamiento de catalizadores monometálicos y un bimetálico con proporciones similares de Pd y Pt soportados sobre zirconia sulfatada y con wolframio (WZ), siendo mucho más efectivos los primeros y, en particular, el bimetálico. Además, se observó que la alta acidez del soporte de

SZ llevó a obtener un catalizador con pequeño tamaño de partículas, lo que favorecía la HDC de DCM, produciendo alta actividad y estabilidad en las condiciones empleadas.

En este estudio, se estudiará el efecto de la relación molar Pt-Pd en catalizadores soportados sobre zirconia sulfatada (Pt-Pd/SZ) en la actividad, selectividad y estabilidad en la reacción.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se completó la caracterización de los catalizadores bimetálicos mediante diferentes técnicas y se compararon sus propiedades con la de los monometálicos (Pd/SZ, Pt-Pd(1:3)/SZ, Pt-Pd(1:1)/SZ, Pt-Pd(3-1)/SZ y Pt/SZ), con el fin de relacionarlas posteriormente con su actividad y estabilidad catalíticas.

4.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C

La Figura 4-1 representa las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C de los catalizadores soportados sobre zirconia frescos y reducidos. Como se puede ver, las curvas se aproximan a las isotermas tipo IV de la clasificación IUPAC (Sing 1985), características de materiales mesoporosos, observándose una pequeña cantidad de nitrógeno adsorbida a bajas presiones relativas (P/P_0), indicativo de una baja contribución de microporosidad. A su vez, las diferencias entre las isotermas de los diferentes catalizadores son prácticamente despreciables. De hecho, todos los catalizadores muestran bajas superficies específicas BET, de alrededor de $115 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, con un volumen de microporos de aproximadamente $0,175 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

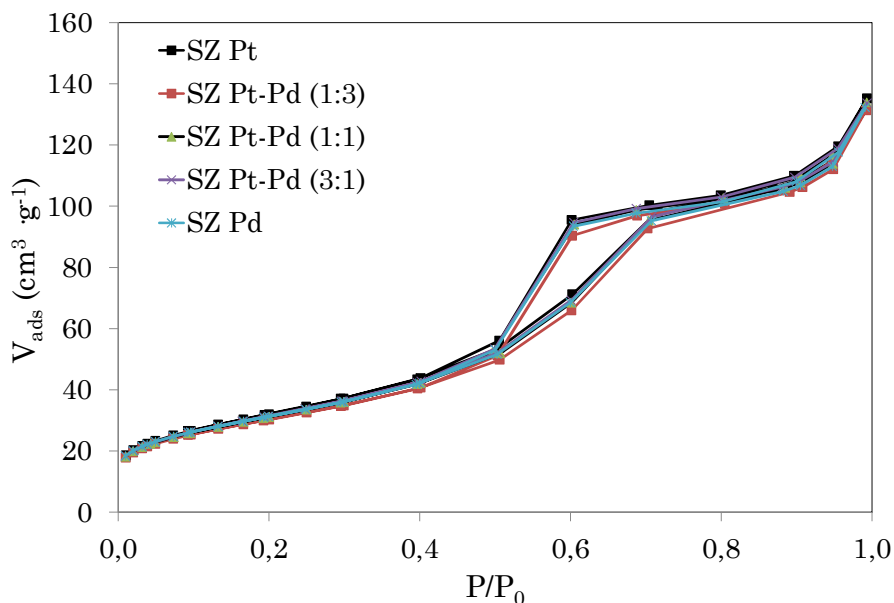


Figura 4-1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores soportados sobre SZ

4.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

La Figura 4-2 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores. Estos perfiles están asociados con la reducción de las especies metálicas, en este caso, de platino y paladio. Como se puede observar, la muestra de Pt/SZ muestra un solo pico asociado a la reducción de las especies de platino a 166 °C. Mientras que el Pd/SZ muestra un pico centrado a 102 °C con un hombro a 116 °C, relacionados con la reducción del paladio. Como en el caso del platino, la temperatura de reducción es más elevada, esto sugiere que tiene una interacción más fuerte con la zirconia sulfatada que el paladio.

Por otro lado, los perfiles TPR de los catalizadores bimetalicos también muestran un solo pico, como en el caso del

Pt/SZ, a pesar de la presencia de dos especies metálicas, lo que sugiere que puede haber algún tipo de interacción entre los dos metales, como se ha observado con otros soportes (Navarro et al. 2000, Barrio et al. 2003). Probablemente, como el paladio se reduce a una temperatura más baja, puede proporcionar hidrógeno dissociado para la reducción del platino, y por eso las temperaturas de reducción de los catalizadores bimetálicos son más bajas que en el caso del monometálico de Pt/SZ.

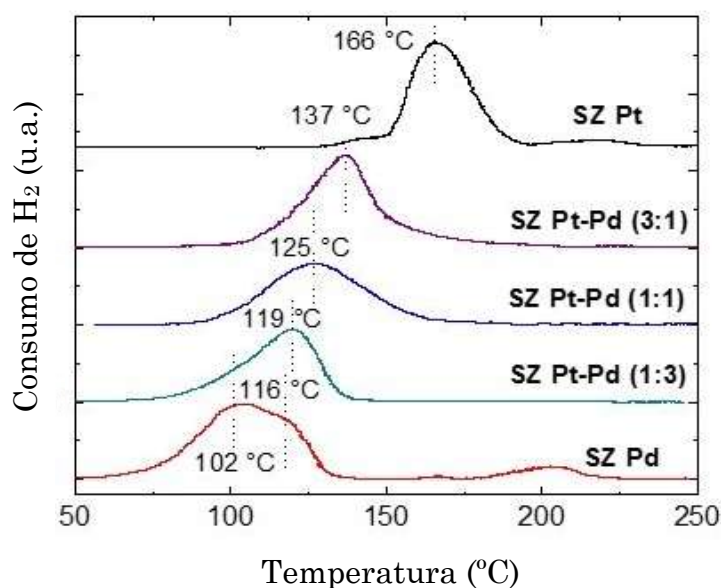


Figura 4-2. Perfiles TPR de los catalizadores soportados sobre SZ

4.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X permitieron conocer la concentración superficial en masa del platino y paladio y la relación de especies cero-valente y electro-

deficiente del platino ($\text{Pt}^0/\text{Pt}^{n+}$), a partir de la deconvolución de la región del Pt 4f. La Figura 4-3 es una muestra de la deconvolución del Pt en el Pt-Pd(1:3)/SZ.

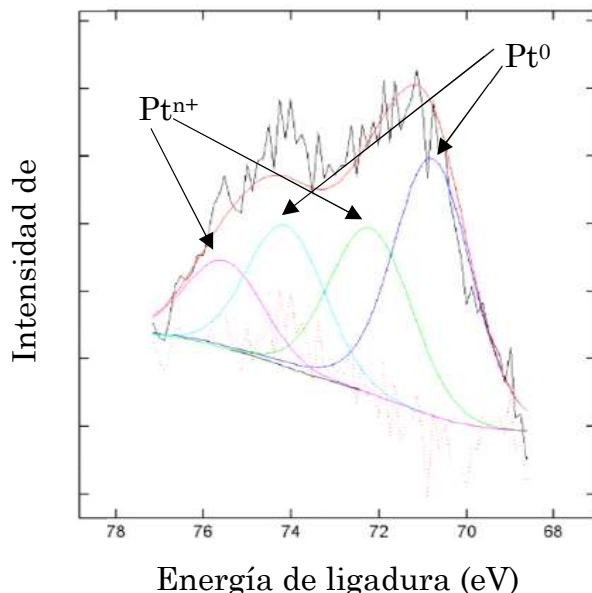


Figura 4-3. Espectro XPS de la deconvolución del Pt 4f del catalizador reducido de Pt-Pd(1:3)/SZ

El espectro XPS del Pd 3d no se pudo deconvolucionar debido a la superposición de las señales del Pd $3d_{5/2}$ y Zr $3p_{3/2}$, siendo además la concentración superficial del óxido de zirconio mucho mayor que la del paladio (concentración del 76-78% en peso para la zirconia frente al 0,3-1,1% del paladio). Sin embargo, también se podría haber analizado la señal del Pd 3p, pero al ser tan bajas las concentraciones de Pd en todos los casos, no se pudieron obtener resultados precisos. La Tabla 4-1 recoge las

proporciones de especies de Pt y la concentración en masa nominal de los dos metales.

Tabla 4-1. Contenido en peso nominal y en superficie (XPS) de Pd y Pt y proporción de especies de Pt de los catalizadores reducidos

Catalizador	Nominal		XPS		
	% Pd	% Pt	% Pd	% Pt	Pt ⁰ /Pt ⁿ⁺
Pd/SZ	0,50	0	0,8	0	-
Pt-Pd(1:3)/SZ	0,31	0,19	1,1	0,8	3,4
Pt-Pd(1:1)/SZ	0,18	0,32	1,0	0,7	4,8
Pt-Pd(3:1)/SZ	0,08	0,42	0,3	1,5	4,1
Pt/SZ	0	0,50	0	0,6	3,0

Como se puede ver, la concentración superficial es siempre mayor que la total, especialmente en el caso de los catalizadores bimetalicos. Esto sugiere una distribución de “*cáscara de huevo*” de las partículas metálicas, situadas especialmente en la superficie externa de los catalizadores. En cuanto a la proporción de especies de platino, se puede observar que el platino se encuentra principalmente en estado cero-valente en todos los casos, debido a la reducción con H₂ antes de reacción.

Además, en la Tabla 4-1 se aprecia que, a pesar de la diferente composición nominal, se observa una composición superficial similar del Pd y el Pt en los catalizadores de Pt-Pd(1:3)/SZ y Pt-Pd(1:1)/SZ, mientras que estas concentraciones son significativamente diferentes en el caso del Pt-Pd(3:1)/SZ, lo

que parece indicar que la migración del Pd a la superficie exterior en los primeros catalizadores está favorecida. Esto está de acuerdo con la interacción más fuerte del Pt con el soporte, como se vio por TPR.

4.1.4 Difracción de rayos X de policristal (DRX)

Los perfiles DRX de los catalizadores soportados sobre zirconia sulfatada frescos y reducidos se representan en la Figura 4-4. Se pueden apreciar los principales picos asociados a la fase tetragonal (t-ZrO₂, #) y monoclinica (m-ZrO₂, *) del óxido de zirconio (Garrido-Pedrosa et al. 2008).

La Figura 4-5 representa una ampliación de la zona 2θ de 39 a 41°, donde se esperaría que aparecieran los picos de platino (2θ = 39,9°) y paladio (2θ = 40,1°) metálicos (Persson et al. 2006). Sin embargo, no se observan en ninguna de las muestras los picos característicos de las partículas de Pt y Pd, lo que indica que éstas son demasiado pequeñas y están relativamente bien dispersas y, por tanto, no producen la reflexión de los rayos X. La elevada acidez de la zirconia sulfatada podría explicar los pequeños tamaños de partículas obtenidos en las muestras (se confirmará por los análisis de TEM), ya que la presencia de grupos ácidos, aumenta el carácter hidrófilo del soporte, favoreciendo la difusión del precursor metálico (Calvo et al. 2004, Calvo et al. 2005, Bedia et al. 2010).

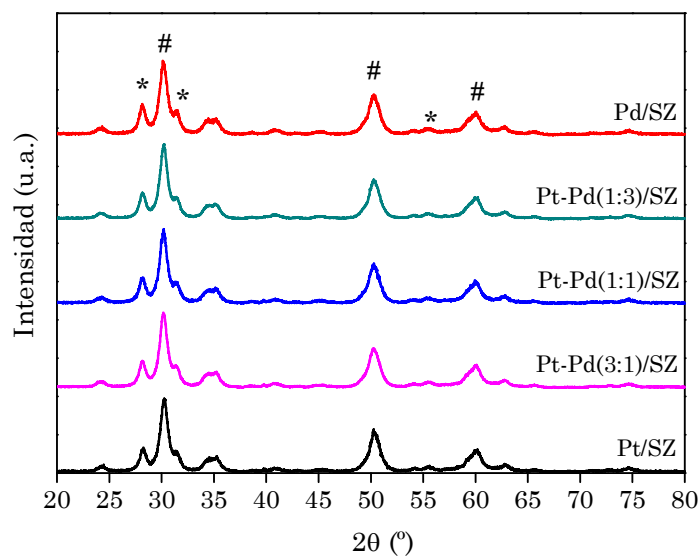


Figura 4-4. Perfiles DRX de los catalizadores reducidos

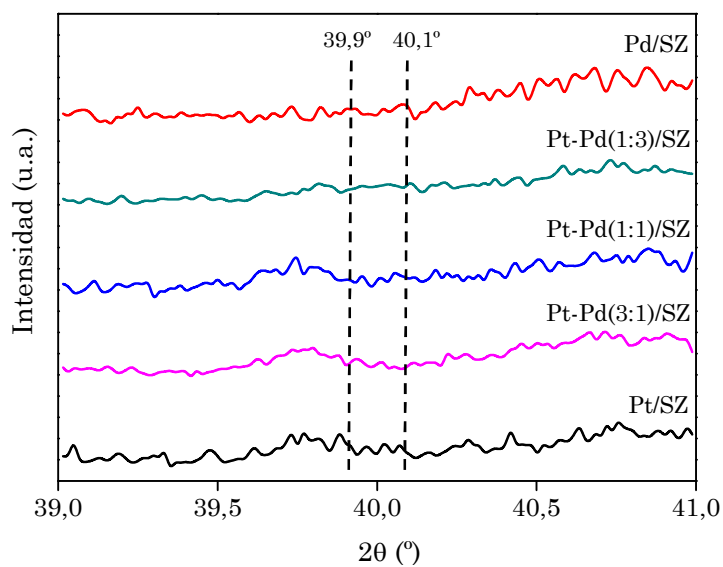


Figura 4-5. Detalle de 39-41° de los perfiles DRX de la Figura 4-4

Se analizó además por DRX el catalizador de Pt-Pd(1:3)/SZ después de su uso con el tiempo de reacción en la HDC del TCM, ya que, como se verá más adelante, es el que ofreció los mejores resultados de actividad. En la Figura 4-6 se puede observar que el patrón de DRX no muestra cambios significativos con respecto a los patrones del catalizador fresco y reducido. Esto indica que el catalizador no sufrió modificaciones significativas de los tamaños de las partículas metálicas durante la reacción.

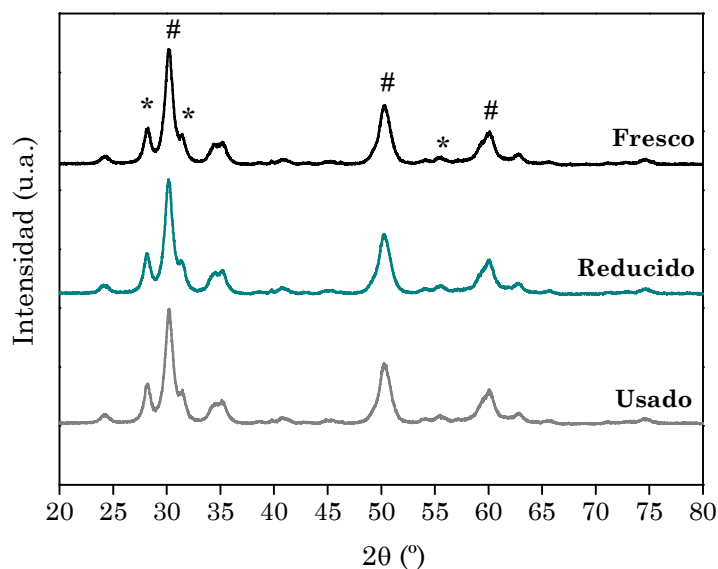


Figura 4-6. Perfiles DRX del catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ fresco, reducido y usado en reacción de HDC de TCM

4.1.5 Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)

La Figura 4-7 muestra una imagen por STEM con la señal Cs corregida del catalizador Pt-Pd(1:1)/SZ, a modo de ejemplo, y

su correspondiente análisis EDS (Figura 4-7 B), que confirma la presencia de ambos metales. La imagen STEM permite ver que las partículas metálicas (observadas como puntos brillantes) están muy bien dispersadas sobre el soporte de zirconia sulfatada.

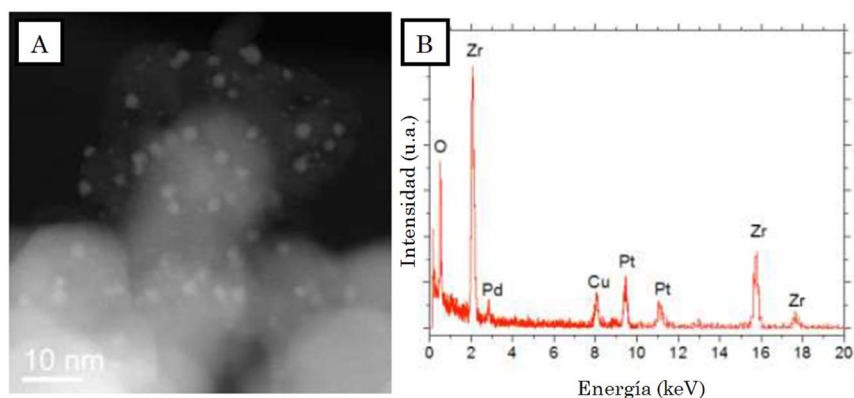


Figura 4-7. Imagen representativa de STEM-HAADF y análisis EDS del catalizador Pt-Pd(1:1)/SZ

Una exploración más cercana, con mayor enfoque, del mismo catalizador (Figura 4-8 a), permite ver varias nanopartículas metálicas con simetría *fcc*, además de *clusters* desordenados. Si se amplía esta imagen (Figura 4-8 b), se puede apreciar una nanopartícula de aproximadamente 2 nm, además de átomos de metal aislados (indicados con flechas rojas). La estructura del soporte se puede observar en las Figura 4-8 c-d. En la Figura 4-8 (c) se muestra una ampliación a 5 nm de zirconia, donde se aprecian las nanopartículas de metal (indicadas con flechas rojas).

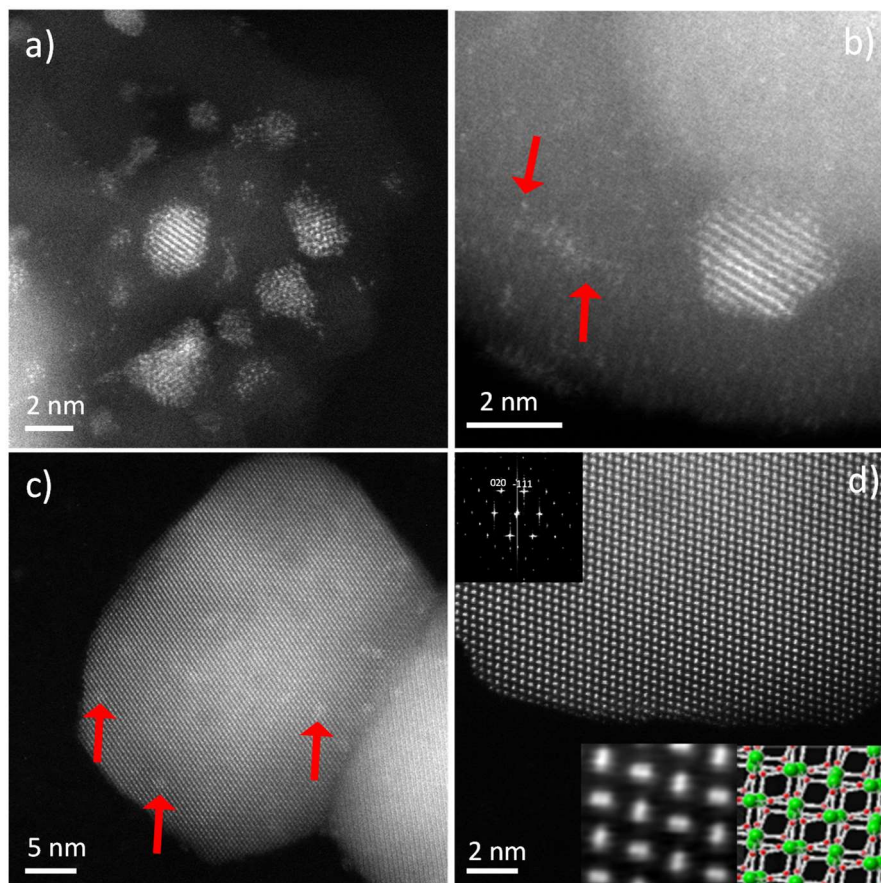


Figura 4-8. Imágenes de STEM-HAADF más detalladas del catalizador Pt-Pd(1:1)/SZ

La distribución de tamaños de partícula del catalizador Pt-Pd(1:1)/SZ se muestra en la Figura 4-9. Se puede ver un tamaño medio de partículas de $2,3 \pm 0,9$ nm para las partículas más pequeñas, y un tamaño medio de partículas mayores de $4,7 \pm 0,8$ nm. Como puede verse en la Figura 4-9, las partículas más pequeñas parecen ser de platino principalmente, mientras que las más grandes (de 2,5-4,7 nm) son partículas bimetalicas Pt-Pd

en su mayoría. Los tamaños de partícula bajos corroboran la ausencia del pico de platino en los perfiles DRX de los diferentes catalizadores.

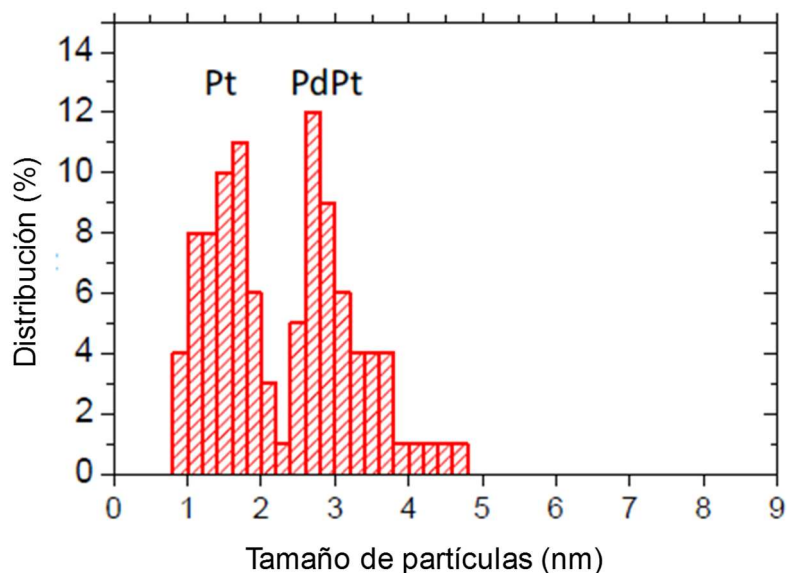


Figura 4-9. Distribución de tamaños de partícula del catalizador fresco Pt-Pd(1:1)/SZ

La Figura 4-10 muestra la ampliación de las imágenes STEM del Pt-Pd(1:1)/SZ después de su uso en reacción de larga duración. Se puede ver que las partículas metálicas (color brillante) mantienen su distribución inicial de tamaños homogénea en todo el soporte. Además, la distribución de tamaños de partícula del catalizador usado se puede ver en la Figura 4-11, y resulta una distribución relativamente similar a la de la muestra fresca (Figura 4-9). Sin embargo, se observa un ligero aumento del tamaño medio de las partículas de 2,3 nm a

2,8 nm, lo que sugiere que la población de nanopartículas individuales de Pt disminuye, debido a que la mayoría de las nanopartículas son bimetalicas después de reacción (Figura 4-11).

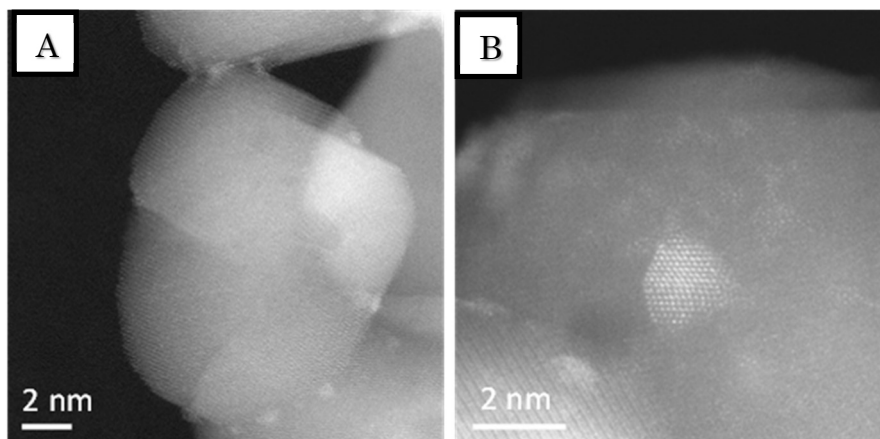


Figura 4-10. A) Imagen STEM del catalizador de Pt-Pd(1:1)/SZ después de su uso en reacción. B) Resolución atómica de una nanopartícula fcc de 2 nm además de átomos aislados

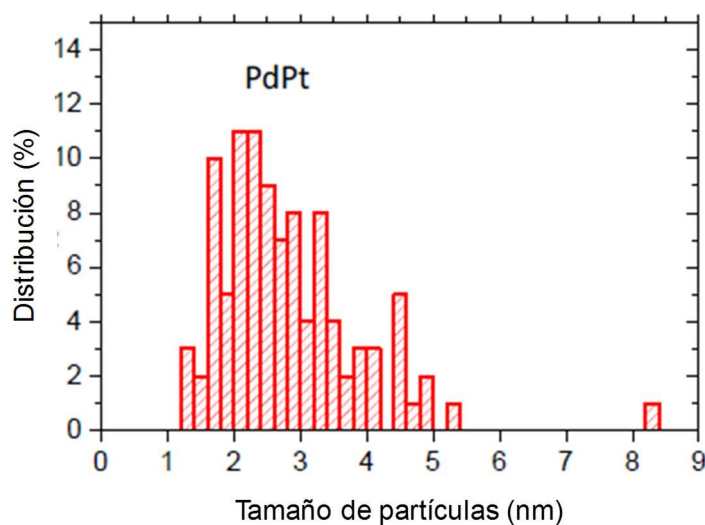


Figura 4-11. Distribución de tamaños de partícula del catalizador usado Pt-Pd(1:1)/SZ

4.2 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

En este capítulo se estudió la actividad catalítica de los diferentes catalizadores metálicos soportados sobre zirconia sulfatada en la HDC de diclorometano y, con el catalizador más activo en este caso, también se probó en la HDC de cloroformo. En todos los casos, se emplearon las condiciones de operación que se especifican en la Tabla 4-2.

El comportamiento de los catalizadores fue evaluado en función de la conversión del reactante y la selectividad a los productos de reacción, estudiando también la estabilidad de los mismos con el tiempo de operación.

Tabla 4-2. Condiciones de operación empleadas en la HDC de clorometanos con catalizadores metálicos soportados sobre zirconia sulfatada (Pd/SZ, Pt-Pd/SZ y Pt/SZ)

$$Q = 100 \text{ mL min}^{-1}$$

Concentración inicial de CM (Co)	1000
Contenido metálico (en peso)	0,5 %
Temperatura de calcinación	400 °C
Temperatura de reducción	300 °C
Temperatura de reacción	150-250 °C
H ₂ /CM	100
Tiempo espacial (τ)	0,8 kg h mol ⁻¹

4.2.1 *HDC de DCM*

Los catalizadores soportados sobre SZ se emplearon en la HDC de DCM a un tiempo espacial de $0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y 250°C de temperatura de reacción, evaluando su actividad y estabilidad en términos de conversión de DCM. La Figura 4-12 representa la evolución de la conversión de DCM con el tiempo de operación (80 horas).

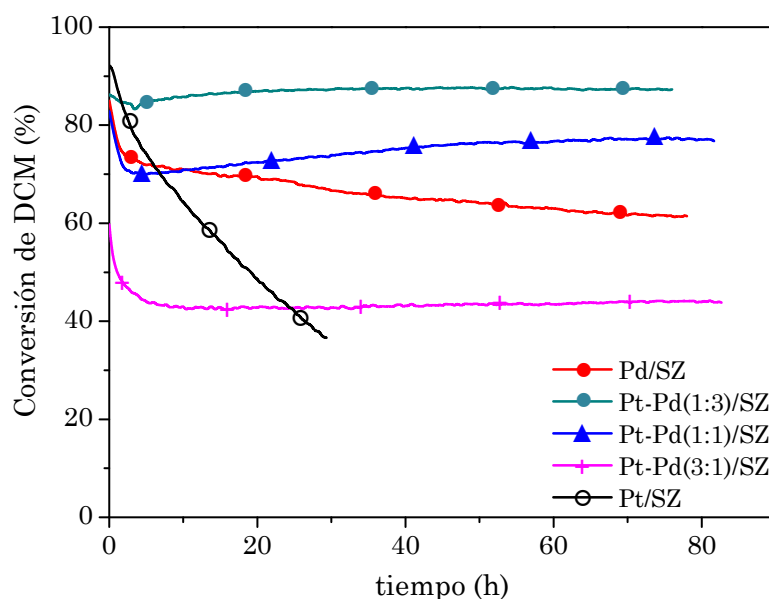


Figura 4-12. Evolución de la conversión de DCM con el tiempo con los catalizadores soportados sobre SZ ($\tau = 0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250^\circ\text{C}$)

Como se puede ver, todos los catalizadores presentan valores similares de conversión inicial (80-90%), excepto el catalizador Pt-Pd(3:1)/SZ, el cuál presenta una conversión inicial de DCM menor (60%). Además, todos los catalizadores que

contienen Pd muestran estabilidad muy alta, la cuál es aún mejor en los catalizadores bimetálicos. Sin embargo, el catalizador de Pt/SZ es el único que sufre una rápida desactivación. Esto probablemente se debe a la mayor cantidad de platino en estado electro-deficiente (Tabla 4-1), lo cuál genera una mayor interacción con el soporte, como sugerían los patrones de TPR en la Figura 4-2 (Bedia et al. 2012). Los catalizadores más activos son el Pt-Pd(1:3)/SZ y el Pt-Pd(1:1)/SZ. Esto podría ser una consecuencia de la composición superficial de estos catalizadores, siendo similar la concentración de Pt y Pd en la superficie de estos catalizadores en contraste con el Pt-Pd(3:1)/SZ (Tabla 4-1). De hecho, el catalizador Pt-Pd(3:1)/SZ muestra mucha más concentración superficial de Pt que Pd, lo que podría justificar su menor actividad de hidrotalcloración.

Como se puede ver en la Figura 4-12, hay una caída inicial de la conversión con el tiempo de operación, excepto con el catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ, que mantiene una conversión más elevada durante todo el tiempo de operación. Esta disminución sugiere algún tipo de reestructuración en la superficie del catalizador en el período inicial de puesta en marcha, la cuál parece más acusada en los catalizadores con mayor contenido en platino. De acuerdo a trabajos anteriores (Ordóñez et al. 2001b, Ordóñez et al. 2001, Ordóñez et al. 2001a, Mori et al. 2004), la presencia de HCl formado en la reacción podría dar lugar a la formación, volatilización y más tarde redeposición de cloruros metálicos inestables, que posteriormente podrían reducirse debido a la alta concentración de H₂ en la atmósfera del reactor, lo que produciría esa reestructuración superficial. De hecho, los

resultados de TEM mostraron una mayor proporción de partículas bimetálicas en el catalizador usado con una ligera modificación del tamaño de partícula.

Las Figura 4-13 a Figura 4-17 muestran los resultados de conversión y selectividad hacia los productos de reacción iniciales a diferentes temperaturas de reacción obtenidos con los diferentes catalizadores. Se puede comprobar de nuevo que el catalizador más activo y altamente estable es el catalizador bimetalico con mayor proporción de paladio (Pt-Pd(1:3)/SZ). Las selectividades obtenidas con todos los catalizadores siguieron tendencias similares, obteniendo como productos no clorados: metano, etano, propano, n-butano y 1-buteno. El metano es, con diferencia, el producto obtenido en mayor cantidad en todos los casos.

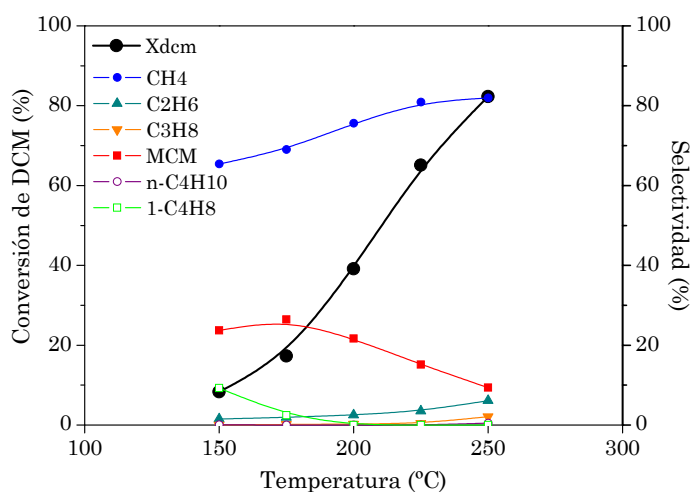


Figura 4-13. Conversión de DCM y selectividades hacia los productos de reacción con el catalizador Pd/SZ a diferentes temperaturas

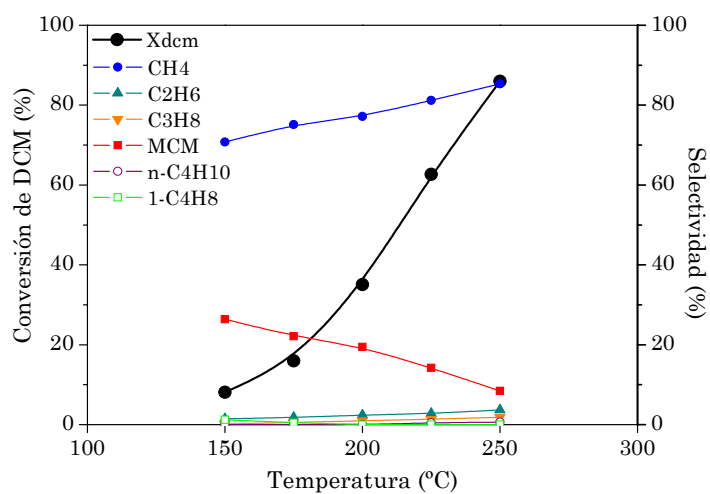


Figura 4-14. Conversión de DCM y selectividades hacia los productos de reacción con el catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ a diferentes temperaturas

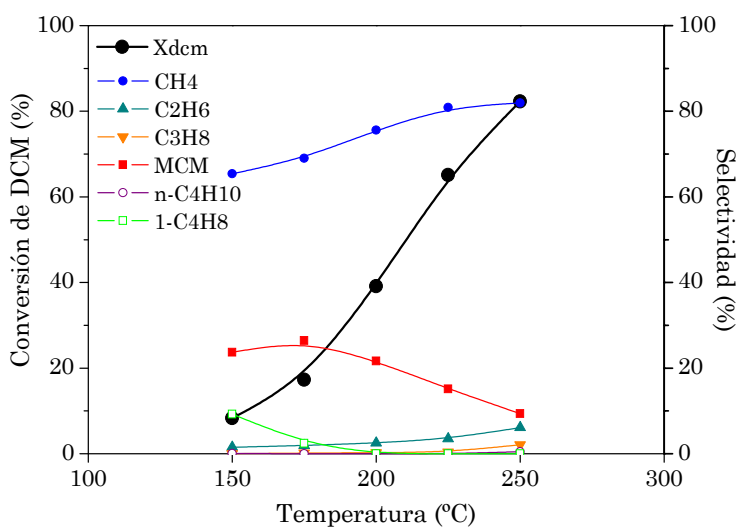


Figura 4-15. Conversión de DCM y selectividades hacia los productos de reacción con el catalizador Pt-Pd(1:1)/SZ a diferentes temperaturas

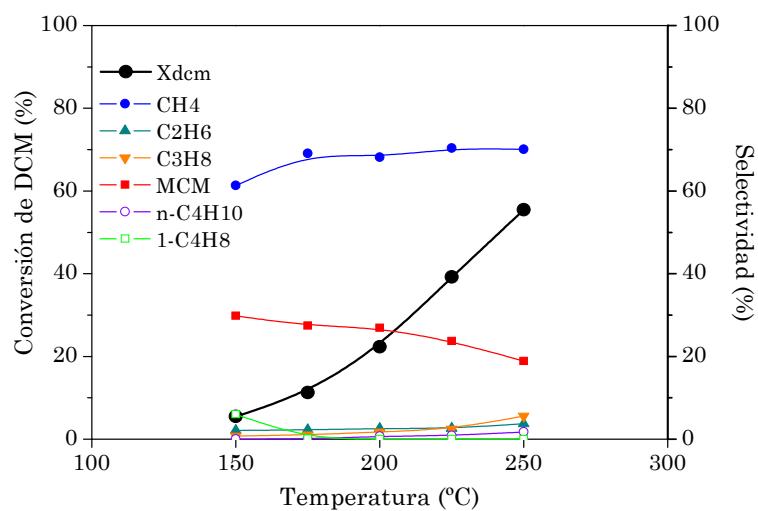


Figura 4-16. Conversión de DCM y selectividades hacia los productos de reacción con el catalizador Pt-Pd(3:1)/SZ a diferentes temperaturas

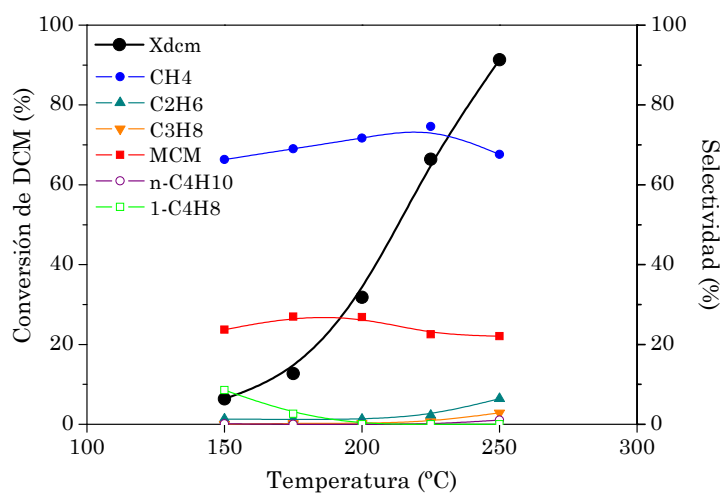


Figura 4-17. Conversión de DCM y selectividades hacia los productos de reacción con el catalizador Pt/SZ a diferentes temperaturas

Las selectividades a los diferentes productos de reacción no sufren modificaciones significativas con el tiempo de reacción, permaneciendo en valores prácticamente constantes después del período de transición inicial, como se puede ver en la Figura 4-18 para el catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ a 250 °C.

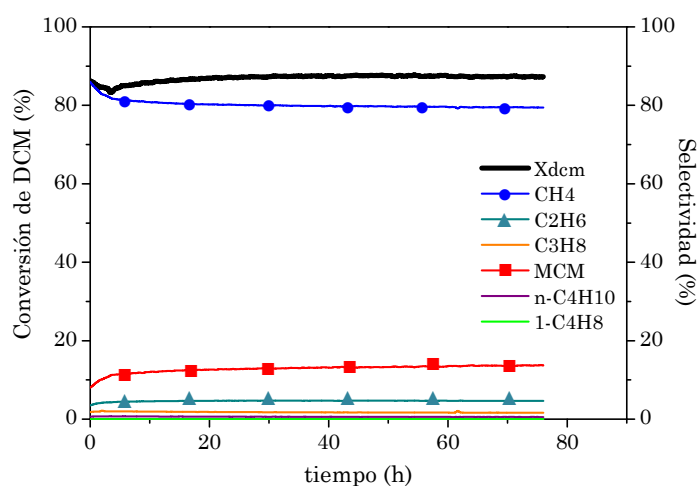


Figura 4-18. Evolución de la conversión de DCM y las selectividades con el tiempo con el catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ ($\tau = 0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

El catalizador combina las mejores propiedades catalíticas encontradas en los catalizadores Pd/C y Pt/C. En un trabajo anterior con un catalizador de Pd sobre carbón activo (Martin-Martinez et al. 2013), se obtuvieron conversiones y selectividades hacia MCM bastante similares, pero mostraba menor estabilidad. Por el contrario, el catalizador de Pt sobre carbón activo dio valores de conversión de DCM significativamente menores, mayores selectividades hacia MCM y, por lo tanto, menor grado

de decloración, pero mostraba una alta estabilidad similar a los catalizadores bimetálicos empleados en este trabajo.

4.2.2 HDC de TCM

Como Pt-Pd(1:3)/SZ resultó ser el mejor catalizador en la HDC de DCM, en cuanto a mayor actividad y estabilidad, se probó en la HDC de TCM en las mismas condiciones de operación. La Figura 4-19 muestra los resultados obtenidos con este catalizador a diferentes temperaturas de reacción.

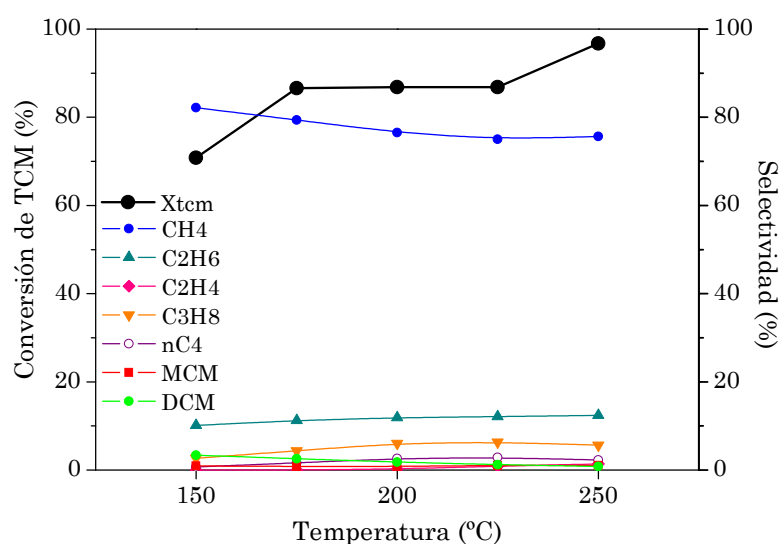


Figura 4-19. Conversión de TCM y selectividades hacia los productos de reacción con el catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ a diferentes temperaturas

Como puede verse, las conversiones de TCM obtenidas son significativamente mayores a las obtenidas en la HDC de DCM en las mismas condiciones (Figura 4-14), debido a la mayor

reactividad del TCM (Martin-Martinez et al. 2013). Se obtienen conversiones altas incluso a la temperatura más baja ensayada (70% a 150 °C), llegando a una conversión del 97% a 250 °C. Como se puede ver en la Figura 4-19, el metano vuelve a ser el producto de reacción principal, pero también se obtienen etano y propano en grandes cantidades, especialmente etano con una selectividad superior al 12% a 250 °C. Los productos clorados obtenidos en este caso son DCM y MCM, pero se pueden observar valores de selectividad muy bajos, alrededor de 1,8% a 250 °C, por lo que la decloración global es prácticamente total a esta temperatura.

La Figura 4-20 muestra la evolución de la conversión de TCM y las selectividades a los diferentes productos de reacción con el tiempo de operación con el catalizador de Pt-Pd(1:3)/SZ con un tiempo espacial de 0,8 kg · h · mol⁻¹ y 250 °C. Se puede ver de nuevo que este catalizador es bastante estable, sin embargo, puede observarse una pérdida suave pero continua de actividad, lo cuál no se debería a un problema de sinterización, ya que se pudo comprobar por DRX que no había aumento del tamaño de las partículas metálicas después de su uso (Figura 4-6). Probablemente se deba al envenenamiento de los centros activos por compuestos (cloro)carbonados, tal y como se ha observado para otros catalizadores (Ordóñez et al. 2001b, Ordóñez et al. 2001, Ordóñez et al. 2001a, Mori et al. 2004, González et al. 2009, Martin-Martinez et al. 2015). Las selectividades no sufren cambios significativos con el tiempo en reacción, y se puede ver que el metano es el producto mayoritario, con selectividades alrededor del 80%, seguido del etano (\approx 16%), mientras que la

selectividad hacia los productos clorados (MCM y DCM) sigue siendo muy baja (< 1%).

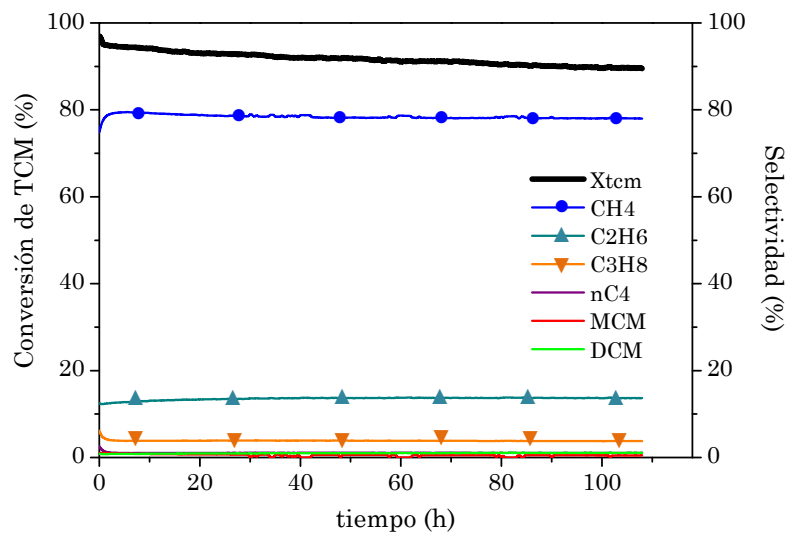


Figura 4-20. Evolución de la conversión de TCM y las selectividades con el tiempo con el catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ ($\tau = 0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

CAPÍTULO 5.

HDC DE MEZCLAS DE CLOROMETANOS

CAPITULO 5. HDC DE MEZCLAS DE CLOROMETANOS

Como se observó en los trabajos previos y en los capítulos anteriores, se obtuvieron muy buenos resultados de actividad y selectividad a productos no clorados, además de una elevada estabilidad, en la HDC de los clorometanos individuales (MCM, DCM y TCM) utilizando catalizadores de platino soportados sobre carbón activo (Pt/C) (Álvarez-Montero et al. 2011) y el catalizador bimetalico de platino y paladio soportado sobre zirconia sulfatada Pt-Pd(1:3)/SZ (*Capítulo 4*). Sin embargo, estos compuestos suelen aparecer de forma conjunta en las corrientes residuales, habiendo muy poca bibliografía al respecto. En los escasos estudios llevados a cabo, se ha observado un efecto inhibidor de ambos reactantes

(Ordóñez et al. 2002, González et al. 2008, González et al. 2009). Por ello, en este capítulo se trata de ampliar el estudio de la HDC a mezclas de clorometanos. Se realizaron ensayos preliminares con ambos catalizadores en las mismas condiciones ($\tau = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$) para la HDC de mezclas de DCM y TCM, obteniéndose mejores resultados con los catalizadores Pt/C que se seleccionaron para ampliar el estudio. Se realizó un estudio exhaustivo de la HDC de mezclas de DCM y TCM, ya que son los contaminantes más importantes y, posteriormente, se estudió la HDC de la mezcla de los cuatro clorometanos que existen (MCM, DCM, TCM y TTCM), empleando catalizadores de platino soportados sobre carbón activo *Merck* (Pt/CM) con diferente contenido metálico y distintas condiciones de operación (Tabla 5-5 y Tabla 5-11).

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pt/CM

Las propiedades físico-químicas de los catalizadores Pt/CM se analizaron mediante la caracterización de los mismos con diversas técnicas, con el fin de relacionar dichas propiedades con su actividad en la hidrodecloración de los clorometanos de estudio (DCM y TCM). Los resultados de estas técnicas se recogen a continuación. Los resultados de caracterización del catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ empleado en el estudio de mezclas se encuentran en el capítulo anterior (*Apartado 4.1*).

5.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno a $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$

La Figura 5-1 muestra las isoterms de adsorción-desorción de N_2 a $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de los diferentes catalizadores de Pt/CM frescos y

reducidos. Además, los análisis permitieron conocer los valores de superficie específica (S_{BET}), superficie externa (S_{ext}) y el volumen de microporos (V_{m}) de los materiales y el soporte (Tabla 5-1). En esta tabla también se recogen los datos del contenido metálico obtenido por ICP-MS.

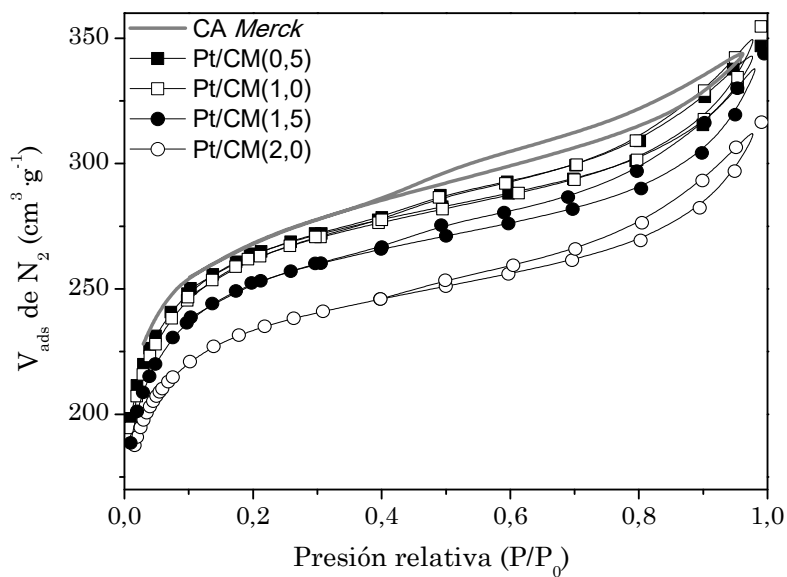


Figura 5-1. Isotermas de adsorción de los catalizadores de Pt/CM y el soporte (carbón activo Merck)

Tabla 5-1. Contenido metálico (ICP-MS) y estructura porosa de los catalizadores de Pt/CM y el soporte

Muestra	% Pt (en peso)	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	S _{ext} (m ² ·g ⁻¹)	V _{microporos} (cm ³ ·g ⁻¹)
CA (Merck)	-	917	155	0,360
Pt/CM(0,5)	0,42	865	135	0,343
Pt/CM(1,0)	0,83	862	140	0,338
Pt/CM(1,5)	1,29	850	136	0,330
Pt/CM(2,0)	1,85	827	133	0,325

Se puede observar en la Figura 5-1 que las isotermas de los cuatro catalizadores, incluido el soporte, corresponden a isotermas tipo I según la clasificación IUPAC (Sing 1985), tratándose de sólidos esencialmente microporosos. Muestran una fuerte subida inicial del volumen de nitrógeno adsorbido a presiones relativas P/P_0 bajas. Pero, además, en todas las isotermas se pueden apreciar pequeños ciclos de histéresis de tipo H-4 (clasificación IUPAC), que indican una cierta contribución de mesoporos (Sing et al. 1982). Se aprecian volúmenes adsorbidos similares, ligeramente decrecientes cuanto mayor es el contenido metálico del catalizador, probablemente debido a la mayor cantidad de fase activa en la misma cantidad de catalizador. Esto se complementa con los valores de superficie específica y superficie externa (Tabla 5-1). Todos los catalizadores mostraron una superficie específica BET superior a 800 m²·g⁻¹ y una superficie externa (o no-microporosa) entorno a 150 m²·g⁻¹, lo que

confirma la contribución de mesoporos en estos catalizadores (Brunauer et al. 1940). Además, se puede apreciar una mayor área BET del carbón *Merck*, observando una disminución de la misma con el contenido de platino impregnado en el catalizador. Esto afecta principalmente a la superficie microporosa, sugiriendo un bloqueo parcial de la entrada a los microporos, más probable en los más estrechos.

En todos los casos, el contenido metálico determinado por ICP-MS fue ligeramente menor que la carga nominal (0,5-2,0%) utilizada para la impregnación.

5.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Figura 5-2 muestra los espectros XPS del Pt 4f de los catalizadores de Pt/CM frescos reducidos. Los espectros se han deconvolucionado y la figura muestra las curvas correspondientes al platino electro-deficiente (Pt^{n+} , morado), al platino metálico o cero-valente (Pt^0 , naranja), el platino global (negro) y el platino total real (línea de puntos).

Como se puede observar, los espectros muestran la existencia de dos especies de platino diferentes, correspondientes a distintos estados de oxidación: platino cero-valente y platino electro-deficiente (Álvarez-Montero et al. 2011). Además, se confirma la existencia de dobletes: un pico correspondiente al orbital $4f_{7/2}$ y otro correspondiente al orbital $4f_{5/2}$. La separación entre estos, debido a la división del orbital *spin*, es de 3,33 eV. El pico centrado a una energía de ligadura de 72,0 eV corresponde al orbital $4f_{7/2}$ de Pt en estado cero-valente (Pt^0), y el que se

encuentra centrado a una energía de ligadura de 73,4 eV corresponde al Pt 4f_{7/2} electro-deficiente (Ptⁿ⁺) (Choi et al. 1996, Álvarez-Montero et al. 2010a, Álvarez-Montero et al. 2011). En todos los casos, prevalece la especie Pt cero-valente sobre la electro-deficiente, probablemente debido a la etapa de reducción en la preparación de los catalizadores. Además, esto se puede ver en la Tabla 5-2, la cuál muestra la proporción relativa de especies de platino en la superficie del catalizador.

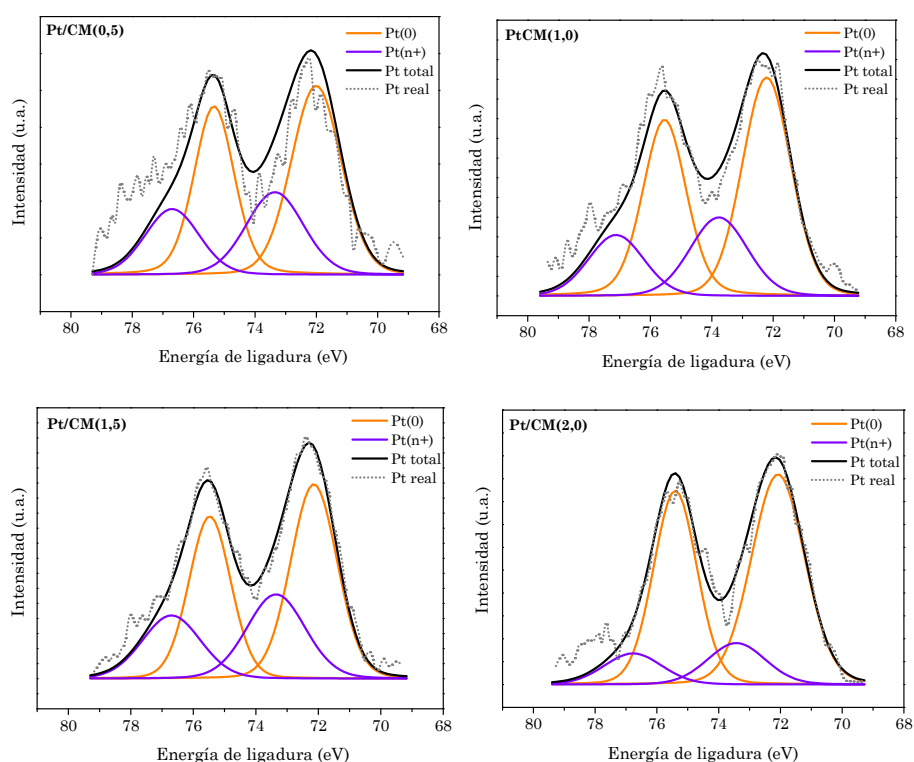


Figura 5-2. Espectros XPS del orbital 4f del Pt de los catalizadores reducidos de Pt/CM

Tabla 5-2. Contenido metálico en superficie (XPS) y global (ICP-MS) y distribución de especies de Pt y contenido en cloro en superficie (XPS) de los catalizadores de Pt/CM

Catalizador	M _{XPS/ICP}	Pt ⁰ (%)	Pt ⁿ⁺ (%)	Pt ⁰ /Pt ⁿ⁺	Cl _{2p} (%)	Cl _{inorg} (%)	Cl _{org} (%)
Pt/CM(0,5)	1,5	66,6	33,4	2,0	0,12	13,1	86,9
Pt/CM(1,0)	1,1	70,3	29,7	2,4	0,07	18,7	81,4
Pt/CM(1,5)	0,7	73,4	26,6	2,8	0,04	18,6	81,4
Pt/CM(2,0)	0,7	82,4	17,6	4,7	0,05	14,9	85,1

La formación del Ptⁿ⁺ se da tras la interacción con los grupos oxigenados superficiales del catalizador (Simonov et al. 1995, Jujjuri et al. 2006, Ding et al. 2008, Cobo et al. 2008). Cuanto mayor es el contenido total del platino, menor es la proporción relativa de estos grupos disponible para la formación de estas especies, lo cuál justifica la mayor proporción de especie metálica (Pt⁰) conforme aumenta la cantidad total de platino (% Pt) (Tabla 5-2).

Mediante el análisis XPS de las muestras, también se midió el contenido de cloro en la superficie de los catalizadores reducidos. La Tabla 5-2 muestra los porcentajes de cloro inorgánico y cloro orgánico, obtenidos de la deconvolución XPS del Cl 2p. La presencia de cloro en la superficie de los catalizadores se debió al precursor de platino (H₂PtCl₆ · 6H₂O) utilizado en su síntesis. El contenido de cloro fue similar en todos los

catalizadores, aunque se puede observar una ligera disminución al aumentar el contenido total de platino.

La comparación de estos resultados con los obtenidos por ICP-MS permite conocer la distribución de la fase metálica en el soporte. En todos los catalizadores, las partículas de Pt parecen estar distribuidas homogéneamente por toda la estructura porosa del catalizador, donde la concentración global de Pt (ICP-MS) y la superficial (XPS) resultan muy similares, sobre todo en el caso del 1% en Pt, como se había comprobado anteriormente (Martin-Martinez et al. 2013). Resulta coherente, que cuanto menos fase activa tenga el catalizador, más se distribuya por la superficie del catalizador y, a medida que ésta aumenta, se adentre más en los poros del mismo.

5.1.3 *Quimisorción de CO*

La dispersión metálica de los catalizadores se midió mediante la quimisorción de CO. La Tabla 5-3 muestra los valores de dispersión y el diámetro medio de partícula, calculado a partir de esos valores, de los catalizadores frescos y reducidos.

Como se puede ver, los catalizadores de Pt/CM presentaron una elevada dispersión de las partículas metálicas, lo cual parece favorecer la actividad catalítica. Estos resultados están en consonancia con resultados de catalizadores similares en trabajos previos (Álvarez-Montero et al. 2011, Martin-Martinez et al. 2013, Martin-Martinez et al. 2016). Además, esta dispersión se incrementó con el contenido metálico, disminuyendo así el tamaño medio de las partículas de platino.

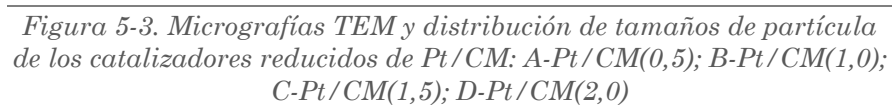
Tabla 5-3. Valores de dispersión y tamaños medios de partícula de Pt de los catalizadores de Pt/CM mediante quimisorción de CO

Catalizador	Quimisorción de CO	
	D (%)	d _m (nm)
Pt/CM(0,5)	32	3,6
Pt/CM(1,0)	37	3,1
Pt/CM(1,5)	47	2,4
Pt/CM(2,0)	49	2,3

5.1.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Algunas de las imágenes TEM de los catalizadores Pt/CM con distinto contenido metálico, y su distribución de tamaños de partícula se muestran en la Figura 5-3.

La mayoría de las partículas de platino muestran forma cuasi-esférica. Como se puede ver en las imágenes de la Figura 5-3, se obtuvieron partículas de Pt con tamaños entre 1,0 y 4,5 nm de diámetro, estando la mayor parte de las partículas metálicas dentro del rango de partículas pequeñas (1,5 a 2,0 nm).



El tamaño medio de partícula obtenido por TEM fue similar para los cuatro catalizadores, teniendo un diámetro medio entorno a los 2,0 nm (Tabla 5-4). Además, los tamaños medios de partícula fueron inferiores a los obtenidos por quimisorción de CO a partir de la dispersión, resultando en valores de dispersión más elevados en este caso.

Tabla 5-4. Valores de dispersión y tamaños medios de partícula de Pt de los catalizadores de Pt/CM mediante HR-TEM

Catalizador	HR-TEM		
	d _m (nm)	SD (nm)	D (%)
Pt/CM(0,5)	2,0	0,53	57
Pt/CM(1,0)	1,6	0,37	71
Pt/CM(1,5)	1,7	0,98	67
Pt/CM(2,0)	1,7	0,47	67

5.1.5 Difracción de rayos X de policristal (DRX)

Los patrones DRX de los catalizadores de Pt/CM reducidos y el soporte de carbón *Merck* se muestran en la Figura 5-4. Como todos ellos están preparados con el mismo soporte y la misma fase activa, sus perfiles DRX son muy similares, mostrando tres picos anchos característicos de los materiales carbonosos (#) a aproximadamente 26°, 43° y 78° (Lueking et al. 2007, Nieto-Marquez et al. 2007, Zhao et al. 2009). Además, en la ampliación de los difractogramas, se pueden ver otros dos picos asociados al soporte a 40,8° y 50,0°. En ninguno de los catalizadores se observó

el pico de platino, localizado a $39,9^\circ$ (Persson et al. 2006), debido a que las partículas metálicas de platino en estos catalizadores son de pequeño tamaño y están muy dispersas, como se pudo comprobar por los resultados de quimisorción (Tabla 5-3) y las micrografías TEM (Figura 5-3). Sin embargo, se pueden apreciar otros dos pequeños picos que no aparecen en el soporte: uno a $39,5^\circ$, que puede tratarse de óxidos de platino (o) (PtO_2 , Pt_3O_4) formados por interacción con los grupos oxigenados de la superficie del carbón activo; y otro a $35,2^\circ$, que puede corresponderse a cloruros de platino (*) (PtCl_2), debido a la impregnación del precursor.

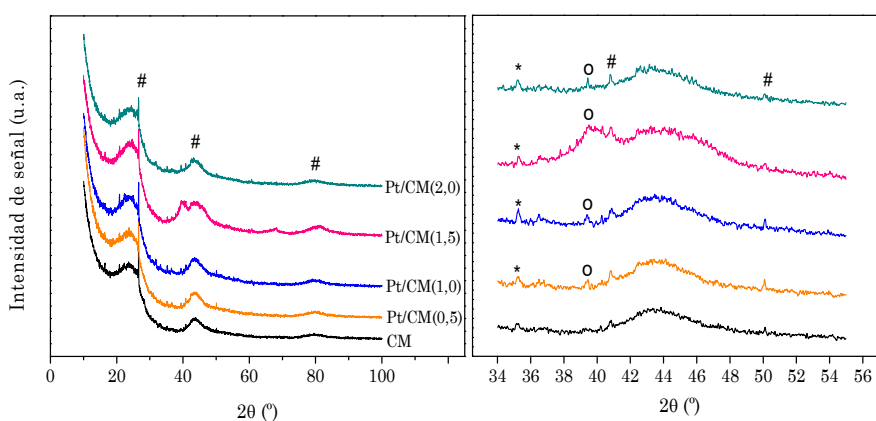


Figura 5-4. Difractogramas de los catalizadores Pt/CM frescos y reducidos y el soporte (izquierda) y zoom de la zona de $35\text{-}55^\circ$

5.2 HDC DE MEZCLAS DE DICLOROMETANO Y CLOROFORMO

5.2.1 Estudios preliminares

Se realizó el estudio de la HDC de la mezcla equimolar de DCM y TCM a 250 °C empleando un tiempo espacial de 1,2 kg·h·mol⁻¹, una concentración inicial total de 1000 ppmv y una relación H₂/CM de 100 con los catalizadores que mejores resultados dieron en la HDC de los compuestos individuales, Pt-Pd(1:3)/SZ, y un catalizador de platino sobre carbón activo utilizando el mismo contenido metálico (0,5% en peso), Pt/CM(0,5). Las Figura 5-5 y Figura 5-6 muestran la evolución con el tiempo de operación de las conversiones y la decloración global en la HDC de la mezcla equimolar de DCM y TCM en estas condiciones con el catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ y Pt/CM(0,5), respectivamente.

En la Figura 5-5, se puede ver que la HDC de la mezcla equimolar de DCM y TCM con el catalizador de Pt-Pd(1:3)/SZ dio buenos resultados de conversión y decloración iniciales, siendo la conversión del TCM del 100% y la de DCM del 40%, con una decloración global inicial del 75%. Sin embargo, se aprecia una pérdida de actividad del catalizador con el tiempo de reacción.

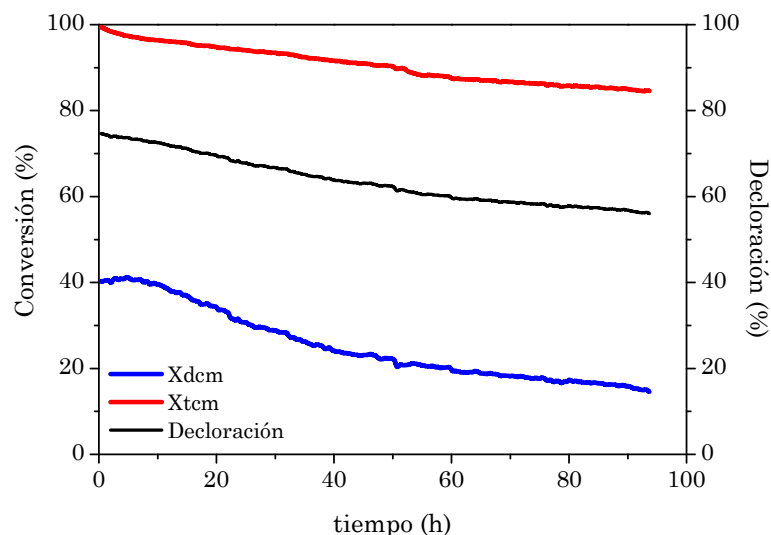


Figura 5-5. Evolución con el tiempo de la conversión de DCM y TCM y la decloración global con el catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ en la mezcla equimolar DCM-TCM ($\tau = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

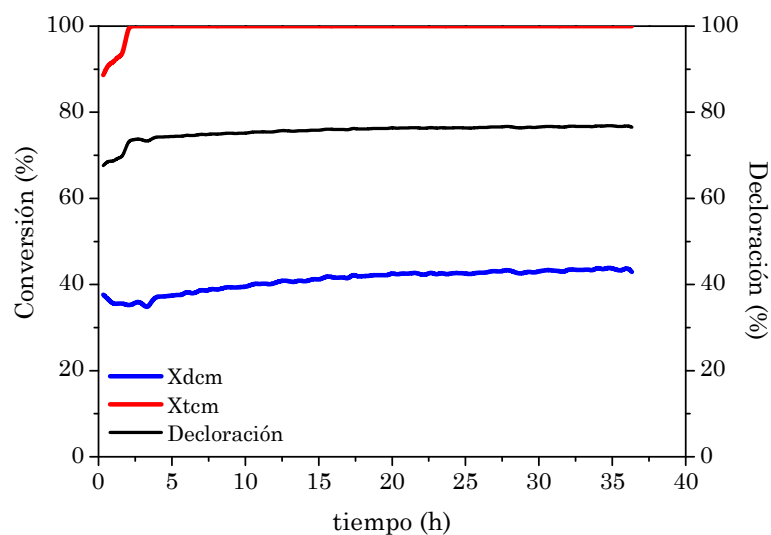


Figura 5-6. Evolución con el tiempo de la conversión de DCM y TCM y la decloración global con el catalizador Pt/CM(0,5) en la mezcla equimolar DCM-TCM ($\tau = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

En la Figura 5-6, se puede ver que la HDC de la mezcla equimolar DCM-TCM con el Pt/CM(0,5) es muy efectiva, en cuanto a actividad y estabilidad. La conversión de TCM se mantiene en el 100% en las 40 horas de reacción, con la pequeña bajada inicial debido a la reestructuración de la superficie del catalizador, como se ha visto anteriormente en otros casos. Además, la conversión de DCM también es alta, manteniéndose en un valor algo mayor al 40%. Y, la decloración global, se mantiene en un valor ligeramente superior al 75%.

Aunque el catalizador Pt-Pd(1:3)/SZ mostró una elevada conversión y decloración inicial, este catalizador presentó una desactivación significativa con el tiempo de reacción, que el catalizador de Pt/CM(0,5) no mostró. Por tanto, se seleccionaron los catalizadores de Pt/CM para realizar un estudio más exhaustivo de la HDC de las mezclas de clorometanos, que se presenta a lo largo de este capítulo.

5.2.2 Estudio de las mezclas DCM-TCM con Pt/CM

Como se mencionó en el trabajo de Álvarez et al. (Álvarez-Montero et al. 2011), el catalizador de Pt/C resultó muy efectivo en la HDC individual de DCM y TCM. La dispersión metálica resultó ser determinante en la actividad del catalizador y, normalmente, se ve modificada por el contenido metálico. Por lo que la dispersión y el contenido metálico del catalizador son factores importantes a considerar en la HDC de estos compuestos. Por ello, se realizó el estudio de la HDC de las mezclas de DCM y TCM con los catalizadores Pt/CM con diferentes contenidos

metálicos, analizando las distintas condiciones de operación que se muestran en la Tabla 5-5.

Tabla 5-5. Condiciones de operación empleadas en la HDC de mezclas de DCM y TCM con catalizadores Pt/CM

$$Q = 100 \text{ cm}^3\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$$

Concentración inicial de CM (Co)	1000-4000 ppmv
Contenido de Pt (en peso)	0,5 – 1,0 – 1,5 - 2,0 %
DCM/TCM	1/1 – 1/3 – 3/1
Temperatura	150-250 °C
H ₂ /CM	10-100
Tiempo espacial (τ)	0,08-1,73 kg · h · mol ⁻¹

5.2.2.1. Efecto de la proporción DCM/TCM

Se empleó el catalizador con un 1% de Pt, Pt/CM(1,0), para la hidrodecloración de mezclas con diferentes proporciones de DCM y TCM a un tiempo espacial de 1,2 kg · h · mol⁻¹, 250 °C de temperatura de reacción y relación H₂/CM de 100. Las mezclas empleadas para una alimentación total de CM de 1000 ppmv fueron:

- Proporción DCM:TCM → 1:1 (500 ppmv de DCM + 500 ppmv de TCM).
- Proporción DCM:TCM → 1:3 (250 ppmv de DCM + 750 ppmv de TCM).
- Proporción DCM:TCM → 3:1 (750 ppmv de DCM + 250 ppmv de TCM).

Además, se realizaron experimentos en las mismas condiciones alimentando DCM y TCM individualmente. La Figura 5-7 muestra los resultados de conversión de los dos compuestos, decloración total y selectividad al producto principal (CH_4) para las diferentes proporciones de DCM:TCM.

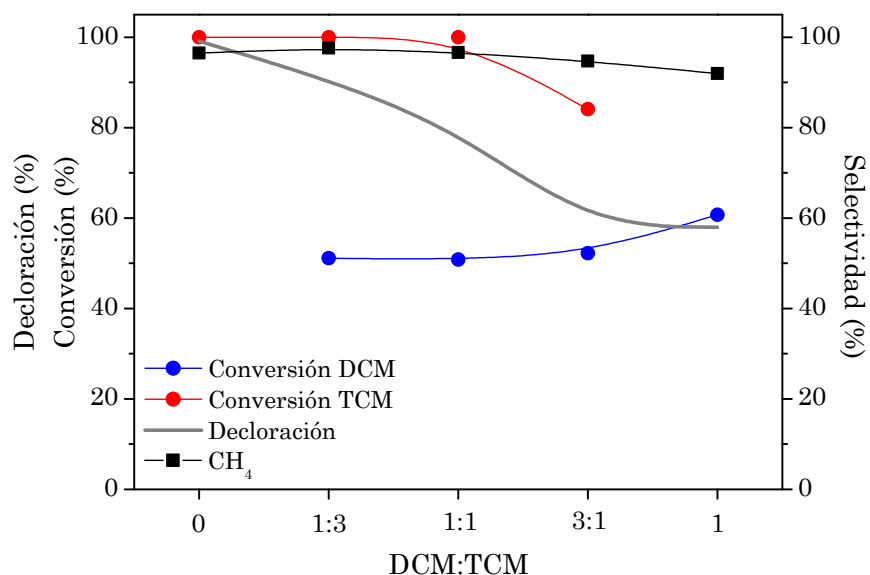


Figura 5-7. Conversión de DCM y TCM, decloración global y selectividad a metano en la HDC de distintas proporciones de mezcla DCM-TCM con el catalizador $\text{Pt}/\text{CM}(1,0)$ ($C_o = 1000 \text{ ppmv}$)

Se observa una pequeña disminución de la conversión de DCM al introducir TCM, mientras que este fenómeno no se muestra en la conversión de TCM hasta que la concentración inicial de DCM es lo suficientemente alta. Además, la conversión de TCM en mezclas tiende a disminuir con la concentración de DCM inicial, mientras que la de DCM se mantiene en valores similares (entorno al 50%), debido a que el DCM además de

reaccionar, puede estar formándose a partir del TCM. Además, existe competencia de ambos clorometanos por los centros activos del catalizador, siendo el TCM más reactivo que el DCM (Álvarez-Montero et al. 2010a, Martín-Martínez et al. 2013). En cualquier caso, en contraste con lo encontrado en la bibliografía (Ordóñez et al. 2002, González et al. 2008, González et al. 2009), donde el efecto inhibitorio de los catalizadores utilizados era mucho mayor, el catalizador Pt/CM resulta ser muy efectivo para la HDC de las mezclas de DCM y TCM, ya que ambas conversiones no están muy alejadas de las que se obtienen cuando se tratan los compuestos de manera individual ($X_{\text{DCM}} = 60\%$; $X_{\text{TCM}} = 100\%$). Cabe destacar la significativa disminución de la decloración de las mezclas al aumentar la proporción de DCM como consecuencia de la menor reactividad de este compuesto, además de poder estar formándose a partir del TCM (Figura 5-7).

En todos los casos, se forman fundamentalmente metano ($S = 95,0-98,0\%$) y MCM ($S = 1,7-4,9\%$) como productos de reacción primarios, y aparecen también pequeñas cantidades de etano ($S = 0,4-0,6\%$). La selectividad a CH_4 sufre un ligero descenso conforme aumenta la concentración inicial de DCM.

Debido a que no se apreciaron diferencias significativas en las distintas mezclas, y se obtuvieron buenos resultados de actividad con la mezcla equimolar DCM-TCM, se escogió esta mezcla para estudiar el efecto de las distintas condiciones de operación (contenido metálico del catalizador, temperatura de reacción, relación molar H_2/CM y cantidad de catalizador). Estas variables se fijaron según los valores de la Tabla 5-5.

5.2.2.2. Efecto del contenido de Pt

Se comparó la actividad de los catalizadores de Pt/CM con distinto contenido metálico (0,5-2,0% de Pt) en la HDC de la mezcla equimolar ($C_o = 1000$ ppmv) a 200 y 250 °C, relación molar H_2/CM de 100 y 1,2 $kg \cdot h \cdot mol^{-1}$ de tiempo espacial.

La Figura 5-8 muestra las conversiones de DCM en la HDC de los dos clorometanos en la misma proporción (500 ppmv) a lo largo del tiempo de reacción, y a dos temperaturas de reacción diferentes (200 y 250 °C). Se obtiene una conversión del 100% de TCM en todos los casos.

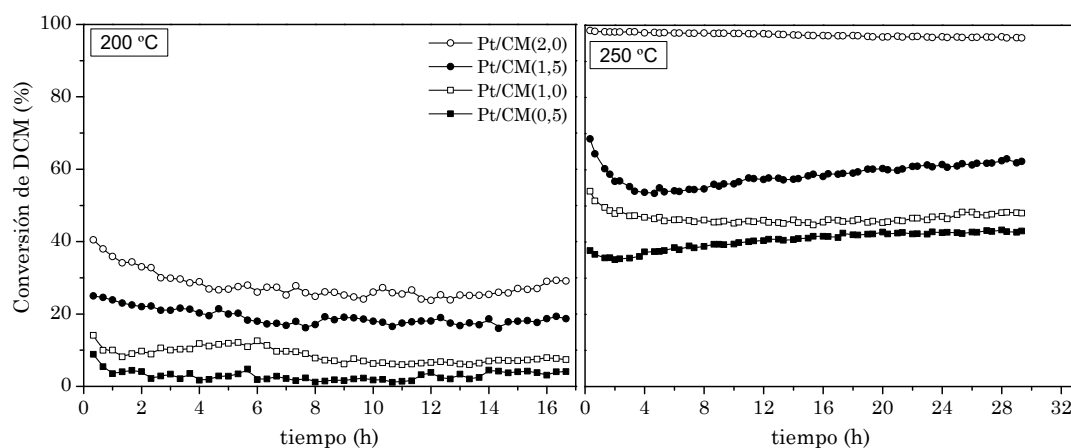


Figura 5-8. Evolución de la conversión de DCM con el tiempo en la HDC de la mezcla equimolar DCM-TCM ($C_o = 1000$ ppmv; $H_2/CM = 100$; $\tau = 1,2$ $kg \cdot h \cdot mol^{-1}$; $X_{TCM} = 100\%$)

La Tabla 5-6 recoge, a su vez, los valores de conversión de DCM y TCM y las selectividades hacia los productos principales de reacción (MCM y CH_4) a las 16 horas de reacción.

Los resultados muestran un claro aumento de la conversión de DCM con la temperatura y el contenido metálico del catalizador. La conversión es próxima al 100% con el catalizador del 2,0% a 250 °C, mientras que el máximo valor de conversión de DCM a 200 °C es del 40%, al inicio de la reacción con el catalizador del 2,0%. Las mayores conversiones de DCM obtenidas al aumentar el contenido de platino, podría relacionarse con el mayor contenido de fase activa, ya que la dispersión de la misma permanece prácticamente constante (Tabla 5-3). También podría deberse a la mayor proporción de especie cero-valente que presentan los catalizadores al aumentar su contenido metálico, la cuál resulta más activa en los catalizadores de platino (Álvarez-Montero et al. 2011).

La conversión de TCM, por su parte, es superior al 90% con todos los catalizadores a las dos temperaturas de reacción.

Como se puede ver, los catalizadores Pt/CM mostraron gran actividad en la hidrodecloración de las mezclas de DCM y TCM, alcanzándose una selectividad elevada a productos no clorados (metano) cuando se opera con el catalizador de mayor contenido de Pt a una temperatura de reacción de 250 °C.

En todos los casos, la mayor contribución de la especie Pt^0 (Tabla 5-2) conduce a la formación de tan solo productos de un átomo de carbono (CH_4 y MCM), y en menor medida etano. La selectividad a metano es superior al 96,0% a 200 °C y mayor al 96,6% a 250 °C, siendo la selectividad hacia MCM inferior al 3%, a ambas temperaturas. Además, se puede observar una buena

estabilidad de todos los catalizadores Pt/CM en la HDC de la mezcla DCM-TCM después de un día de reacción.

Tabla 5-6. Conversiones de DCM y TCM y selectividades a metano y MCM correspondientes a los experimentos de la Figura 3-5 (a las 16 h de reacción)

T (°C)	Catalizador	X _{DCM} (%)	X _{TCM} (%)	S _{CH₄} (%)	S _{MCM} (%)
200	Pt/CM(0,5)	3,1	99,8	97,7	1,6
	Pt/CM(1,0)	7,9	100,0	97,6	1,9
	Pt/CM(1,5)	18,7	100,0	97,4	2,1
	Pt/CM(2,0)	29,0	100,0	96,0	2,9
250	Pt/CM(0,5)	41,6	100,0	96,6	2,4
	Pt/CM(1,0)	44,5	100,0	96,6	2,8
	Pt/CM(1,5)	58,1	100,0	96,7	2,9
	Pt/CM(2,0)	97,2	100,0	97,4	2,0

Se calculó el TOF a partir de la conversión de DCM a la temperatura de 200 °C, la relación molar H₂/CM de 100 y un tiempo especial de 1,2 kg mol h⁻¹ (Figura 5-9). En la Figura 5-9 se muestran además los valores de tamaño medio de partícula de Pt, obtenidos por HR-TEM (Tabla 5-4) y las proporciones de especies Pt⁰/Ptⁿ⁺ (Tabla 5-2).

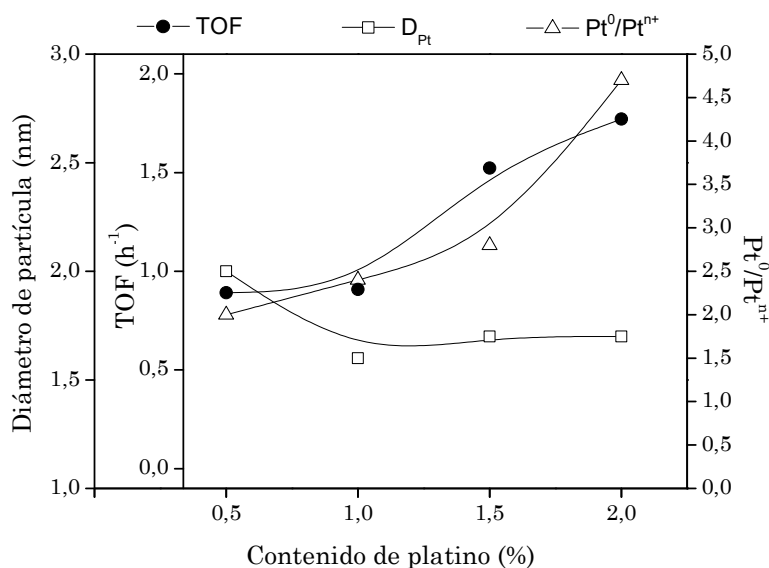


Figura 5-9. Valores de turnover frequency (TOF), tamaños de partícula de Pt y relación $\text{Pt}^0/\text{Pt}^{n+}$ de los catalizadores Pt/CM reducidos

Como se puede ver en la Figura 5-9, los valores de TOF aumentan con el contenido metálico, lo que se puede atribuir al aumento de la proporción de especie cero-valente de Pt (Tabla 5-2), ya que el tamaño de partícula permanece constante. En un estudio previo (Álvarez-Montero et al. 2011), las especies Pt^0 se consideraban los principales centros activos para la adsorción del clorometano y el hidrógeno en los catalizadores de Pt/C. La especie cero-valente se ha demostrado también que es más resistente al envenenamiento por productos que la especie electro-deficiente de Pt (Martin-Martinez et al. 2015). Además, la menor proporción de especie electro-deficiente, la alta dispersión y la distribución homogénea de las partículas de Pt inhiben la formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono que

pueden promover la deposición de coque. En estudios previos (Álvarez-Montero et al. 2010a, , Álvarez-Montero et al. 2010b, Álvarez-Montero et al. 2011), se encontró que la formación de hidrocarburos más grandes que el metano se veía favorecida por la reacción de dos radicales cloruros adsorbidos en los centros metálicos electro-deficientes adyacentes.

5.2.2.3. Efecto de la relación molar H_2 /clorometano

Todos los experimentos anteriores se realizaron con una relación molar de H_2 /CM de 100, pero se quiso estudiar cómo afectaba la proporción de hidrógeno alimentada a la actividad de HDC. Se estudió la influencia de este parámetro en las conversiones de los clorometanos, así como en las selectividades hacia los productos de reacción, con el fin de estudiar la actividad de los catalizadores con menos cantidad de hidrógeno en reacción. La temperatura de reacción y el tiempo espacial usados fueron 250 °C y 1,2 kg h mol⁻¹, respectivamente. Se empleó el catalizador con el que se obtuvieron mayores conversiones de los dos compuestos, Pt/CM(2,0). Los resultados se muestran en la Tabla 5-7.

Tabla 5-7. Efecto de la relación molar H_2/CM en la conversión inicial de DCM y TCM y selectividad a metano en la HDC de la mezcla equimolar de DCM-TCM con el catalizador Pt/CM(2,0) ($Co = 1000$ ppmv)

H_2/CM	X_0 DCM (%)	X_0 TCM (%)	S_{CH_4} (%)
10	83,5	100,0	95,7
25	87,8	100,0	97,0
50	89,6	100,0	97,2
100	91,6	100,0	96,9

Como se puede apreciar, el cloroformo se convierte completamente en todo el rango de H_2/CM estudiado (10-100). Se observa un ligero aumento de la conversión de DCM con la relación H_2/CM , obteniendo valores mayores al 83,0% en todos los casos, incluso con la menor cantidad de hidrógeno empleada ($X_{DCM} = 83,5\%$), ya que el catalizador del 2,0% de Pt resulta muy activo, con el que se llegó a obtener una conversión de DCM del 91,6% a la relación H_2/CM de 100.

Los únicos productos de reacción fueron metano, MCM y trazas de etano, siendo la selectividad hacia metano elevada en todos los casos (por encima del 95%). Sin embargo, la relación H_2/CM no parece afectar de forma significativa a la selectividad de los productos de reacción.

5.2.2.4. Efecto del tiempo espacial (τ)

Se estudió también la influencia del tiempo espacial en la hidrodecloración de la mezcla equimolar DCM-TCM con el catalizador con un contenido en platino del 2,0%, Pt/CM(2,0), a 250 °C de temperatura de reacción y una relación molar H_2 /CM de 25. La Figura 5-10 representa la conversión inicial de DCM y TCM, la decloración total y la selectividad a metano en estas condiciones de reacción y a diferentes tiempos espaciales (0,08-1,73 $kg \cdot h \cdot mol^{-1}$).

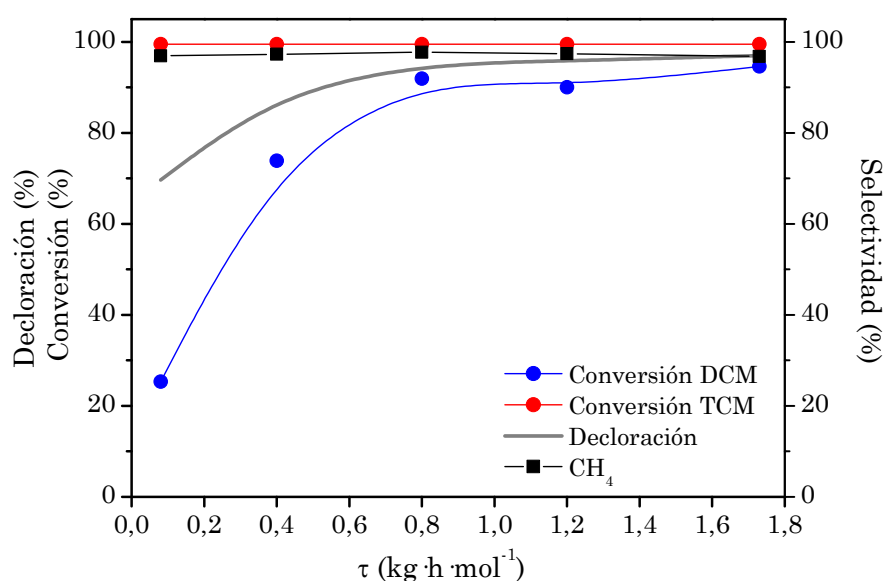


Figura 5-10. Efecto del tiempo espacial en la conversión de DCM y TCM, la decloración global y la selectividad a metano en la HDC de la mezcla equimolar DCM-TCM con el catalizador Pt/CM(2,0) ($Co = 1000$ ppmv; $H_2/CM = 25$)

Se puede ver que la conversión de TCM fue del 100% en todos los casos, incluso a los menores tiempos espaciales, y no se

ve afectada por la variación del mismo en las condiciones de operación estudiadas. Sin embargo, se observa una fuerte influencia del tiempo espacial en la conversión de DCM. Este efecto resulta más acusado a valores bajos de tiempo espacial, aumentando la conversión con el tiempo espacial, pero suavizándose este aumento a tiempos espaciales por encima de $0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$. Esto está de acuerdo con resultados anteriores (Álvarez-Montero et al. 2010a).

La selectividad a los productos de reacción no varía con el tiempo espacial, obteniendo valores de selectividad a metano del 96,8-97,7%, selectividades hacia MCM del 1,1-1,9% y selectividades a etano de 0,7-1,6%. El hecho de que la selectividad a metano sea cercana al 100% a bajos tiempos espaciales, indica que, al igual que en el caso de la HDC de clorometanos individuales, el metano es un producto primario de la reacción. Debido a la alta reactividad del TCM, y la capacidad de hidrogenólisis-hidrogenación de los catalizadores de Pt/C (Álvarez-Montero et al. 2010a), parece ser que las reacciones de HDC de mezclas siguen un esquema paralelo con total hidrodecloración de los radicales adsorbidos derivados del TCM.

5.2.2.5. Efecto de la temperatura de reacción

Debido a la elevada reactividad del cloroformo, para estudiar el efecto de la temperatura de reacción en la conversión de este compuesto en la HDC de las mezclas de DCM y TCM, se utilizó el catalizador de menor contenido metálico (Pt/CM(0,5)), empleando condiciones de operación suaves: un tiempo espacial de $0,4 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y una relación molar H_2/CM de 10. En estas

condiciones, la Figura 5-11 muestra los resultados correspondientes a la conversión inicial de TCM y las selectividades a los principales productos de reacción (metano, MCM y etano). No se muestra la conversión de DCM debido a sus valores cercanos a cero, incluso negativos, debido a las bajas condiciones de operación empleadas, confirmando el hecho que se mencionó anteriormente de que el DCM puede estar formándose a partir del TCM.

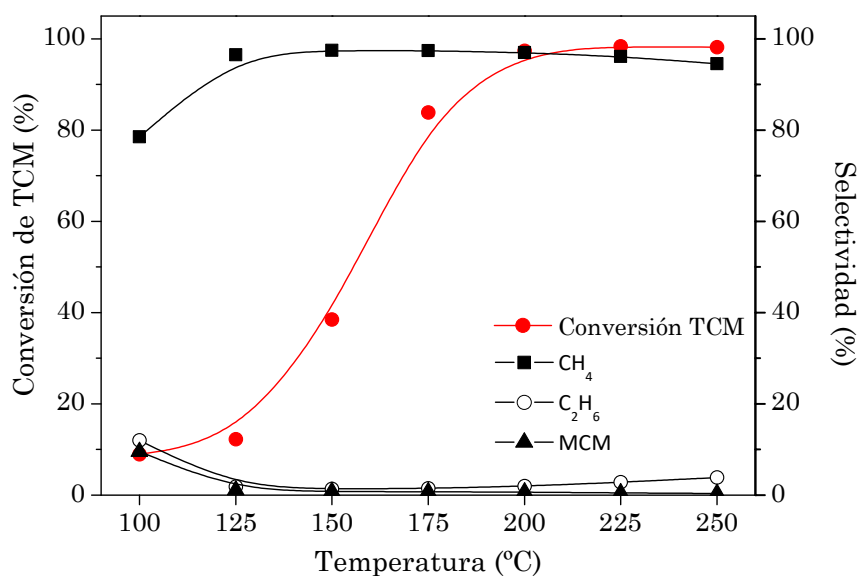


Figura 5-11. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de TCM y selectividad a los productos de reacción en la HDC de la mezcla equimolar DCM-TCM con el catalizador Pt/CM(0,5) ($C_o = 1000$ ppmv; $H_2/CM = 10$; $\tau = 0,4$ kg \cdot h \cdot mol $^{-1}$)

Se observa una fuerte influencia de la temperatura de reacción en la conversión de TCM, siendo ésta mayor cuanto mayor es la temperatura en el reactor, experimentando un

aumento drástico en el rango de 125 a 200 °C. Sin embargo, el DCM prácticamente no se convierte en estas condiciones de operación, debido a la poca cantidad de catalizador (bajo tiempo espacial) y a la menor relación H_2/CM .

El aumento de la temperatura parece favorecer la formación de CH_4 , obteniéndose selectividades a este compuesto superiores al 80% en todos los casos. El aumento de la selectividad a metano con la temperatura de reacción se produce en detrimento de MCM y etano.

También se estudió el efecto de la temperatura de reacción en la HDC de la mezcla equimolar DCM-TCM con el catalizador del 1% en Pt a tiempo espacial de $1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y una relación molar H_2/CM de 100. Los resultados de conversión se muestran en la Figura 5-12. Se aprecia un aumento de la actividad con la temperatura de reacción, aumentando la conversión de ambos compuestos. La conversión de DCM se incrementa de forma acusada desde valores del 5% para la temperatura más baja hasta un valor del 50% a 250 °C. En el caso del TCM, las conversiones son mucho más elevadas, oscilando de un valor del 80% a 150 °C hasta la conversión total a 250 °C, siendo prácticamente del 100% a temperaturas entre 175 y 250 °C.

Asimismo, se estudió también el efecto de la temperatura sobre la selectividad a los productos de reacción (Tabla 5-8). El producto mayoritario obtenido en la reacción fue el metano ($S = 95,1-96,6\%$). Sin embargo, esta selectividad parece decrecer con la temperatura, favoreciéndose la aparición de etano ($S = 0,2-0,6\%$) y MCM ($S = 3,2-4,3\%$).

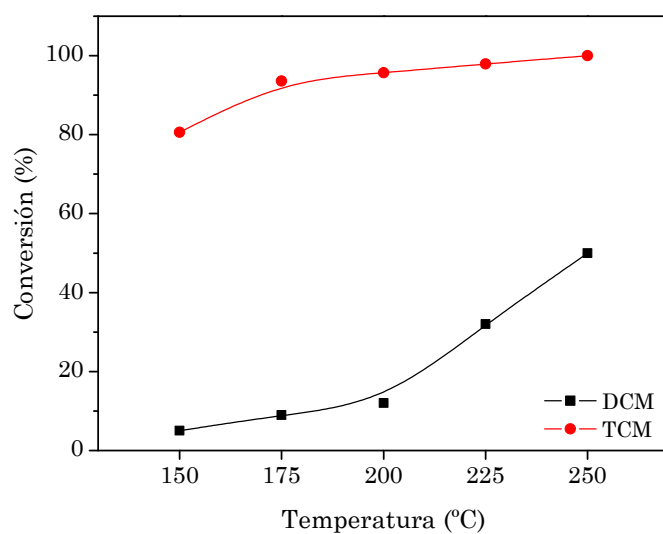


Figura 5-12. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de DCM y TCM en la HDC de la mezcla equimolar DCM-TCM con el catalizador $Pt/CM(1,0)$ ($Co = 1000 \text{ ppmv}$; $H_2/CM = 100$; $\tau = 1,2 \text{ kg h mol}^{-1}$)

Tabla 5-8. Efecto de la temperatura de reacción en las selectividades hacia los productos de reacción

T (°C)	S _{CH₄} (%)	S _{C₂H₆} (%)	S _{MCM} (%)
150	96,6	0,2	3,2
175	96,3	0,3	3,4
200	96,0	0,6	3,4
225	95,7	0,6	3,7
250	95,1	0,6	4,3

5.2.2.6. Efecto de la concentración inicial (Co)

El estudio anterior de las condiciones de operación en la HDC de DCM y TCM se realizó con una concentración alimentada de 1000 ppmv totales. Sin embargo, se quiso ampliar el estudio a mayores concentraciones de contaminantes en la corriente gaseosa. Se estudió el efecto de la concentración de alimentación (Co) para la HDC de mezclas equimolares de DCM y TCM con el catalizador de Pt/CM(1,0), empleando las siguientes condiciones de operación:

- Concentración inicial total: 1000-4000 ppmv.
- Temperatura: 250 °C.
- Caudal total: 100 cm³N · min⁻¹.
- Tiempo espacial: 1,2 kg · h · mol⁻¹.
- H₂/CM: 100.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5-13. Como se puede observar, dentro del intervalo de concentraciones estudiado, la conversión del TCM es total en todos los casos, debido a la alta reactividad que presenta este compuesto. Mientras, la conversión de DCM disminuye significativamente cuando la concentración disminuye de 4000 a 2000 ppmv, no observándose variaciones importantes por debajo de esta concentración.

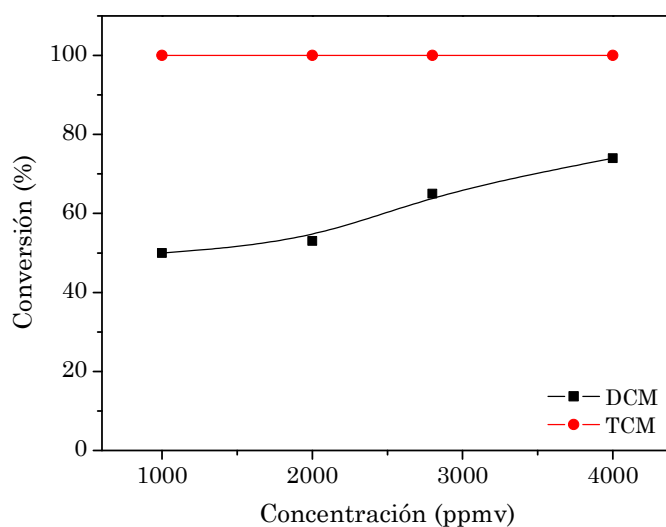


Figura 5-13. Efecto de la concentración inicial (C_o) en la conversión en la HDC de mezclas equimolares DCM-TCM ($H_2/CM = 100$; $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 1,2\text{ kg}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Se observa en todos los casos una buena actividad del catalizador Pt/CM(1,0) en la HDC de las mezclas equimolares DCM-TCM, alcanzando incluso valores de conversión de DCM por encima del 50% ($C_o = 1000\text{ ppmv}$) hasta un 75% aproximadamente ($C_o = 4000\text{ ppmv}$).

Si se habla en términos de decloración global de la corriente, se puede ver en la Tabla 5-9 que un aumento en la concentración de alimentación de la mezcla, favorece la decloración de la misma, lo que se justifica con la mayor conversión de DCM (Figura 5-13), alcanzando valores por encima de un 79% de decloración total en todos los casos.

Tabla 5-9. Efecto de la concentración inicial total sobre la decloración de la mezcla DCM-TCM con Pt/CM(1,0) atendiendo a la Figura 5-13

Co (ppmv)	Decloración (%)
1000	79,5
2000	80,6
2800	85,1
4000	88,4

La Tabla 5-10 muestra los valores de selectividad a los productos de reacción principales. Se observa un ligero descenso de la selectividad a metano ($S = 93,0-95,1\%$), que podría explicarse porque al haber más cantidad de reactante, es más sencillo que se den reacciones de formación de etano y propano. Así, se puede ver un ligero aumento en la selectividad de etano ($S = 0,6-1,5\%$) y, además, se formaron trazas de propano conforme aumentaba la concentración, lo cuál justificaría el aumento en la decloración global. También se puede ver un ligero aumento de la selectividad a MCM con la concentración, sin embargo, son valores bajos en todo caso, siendo el valor máximo que alcanza del 6,0% a la mayor concentración inicial.

Tabla 5-10. Efecto de la concentración inicial en las selectividades (Figura 5-13)

Co (ppmv)	S _{CH₄} (%)	S _{C₂H₆} (%)	S _{MCM} (%)
1000	95,1	0,6	4,3
2000	94,4	1,2	4,4
2800	93,6	1,5	4,4
4000	93,0	-	6,0

5.3 HDC DE MEZCLAS MCM-DCM-TCM-TTCM

Para avanzar en el estudio de la HDC de corrientes contaminadas con clorometanos, se analizó la efectividad del catalizador Pt/CM con 1% de platino en la HDC de una corriente gaseosa que contenía los cuatro CM's (MCM, DCM, TCM y TTCM). En la Tabla 5-11 se muestran las condiciones de operación empleadas en este estudio.

Tabla 5-11. Condiciones de operación empleadas en la HDC de mezclas de los cuatro CM's con el catalizador Pt/CM(1,0)

$$Q = 100 \text{ cm}^3\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$$

Concentración inicial de CM (Co)	1000-4000 ppmv
Contenido de Pt (en peso)	1,0 %
MCM/DCM/TCM/TTCM	1/1/1/1
Temperatura	150-250 °C
H ₂ /CM	100
Tiempo espacial (τ)	0,4 – 1,2 kg h mol ⁻¹

En primer lugar, se realizó un estudio para observar el efecto que tenía la concentración de alimentación al reactor sobre la actividad catalítica del Pt/CM(1,0) en la HDC de la mezcla de los cuatro CM's. Los ensayos se realizaron a 250 °C, empleando concentraciones de 1000, 2000 y 4000 ppmv y un tiempo espacial de 1,2 kg h mol⁻¹. En la Tabla 5-12 se pueden ver los resultados de concentración de los cuatro reactantes y productos formados a la salida del reactor y la decloración global de la corriente en esas condiciones. El catalizador resultó efectivo, obteniéndose en todos los casos valores de decloración global entorno al 70%, cercanos pero algo inferiores a los obtenidos en la HDC de las mezclas DCM-TCM (Decloración = 79,5% a Co = 1000 ppmv, Decloración = 88,4% a Co = 4000 ppmv). Asimismo, se observa que tanto el TTCM como el TCM se convierten totalmente, debido a su alta reactividad (Álvarez-Montero et al. 2010a, Martin-Martinez et al. 2013), lo que se cree que pudo propiciar la formación significativa de MCM y DCM, llegándose a detectar concentraciones muy

elevadas a la salida, siendo incluso superiores a las introducidas en la alimentación.

Tabla 5-12. Concentraciones a la salida y porcentaje de decloración global en la HDC de las mezclas equimolares de los cuatro CM's en función de la concentración inicial (250 °C, 1,2 kg·h·mol⁻¹)

Co ppmv	Concentración (ppmv)						Decloración (%)
	MCM	DCM	TCM	TTCM	CH ₄	C ₂ H ₆	
1000	282	244	0	0	600	8	69,4
2000	523	471	0	0	1144	11	70,8
4000	998	914	0	0	2174	33	71,8

Se puede apreciar que se ve favorecida la formación de metano con la concentración de alimentación, obteniendo también bajas selectividades a etano.

Como se puede ver en la Tabla 5-13, se estudió también el efecto de la temperatura de reacción en la HDC de la mezcla de los cuatro CM's empleando un tiempo espacial de 0,4 kg·h·mol⁻¹, concentración de 4000 ppmv y un rango de temperaturas de 150 a 250 °C. Como cabía esperar, el aumento de la temperatura tiene un efecto favorable en la actividad catalítica. Se puede observar que a temperaturas más bajas (150 °C) la decloración de los CM's es relativamente baja, no superando el 30%. Sin embargo, si aumenta la temperatura se puede apreciar que la decloración aumenta de forma significativa, llegando a superar el 70% a 250 °C. Un aumento de la temperatura, favorece la velocidad de reacción y, por lo tanto, la decloración.

Tabla 5-13. Concentraciones a la salida y porcentaje de decloración global en la HDC de la mezcla equimolar de 4000 ppmv de los cuatro CM's en función de la temperatura (0,4 kg h⁻¹ mol⁻¹)

T	Concentración (ppmv)						Decloración
(°C)	MCM	DCM	TCM	TTCM	CH ₄	C ₂ H ₆	(%)
150	1008	1020	1402	0	339	89	27,7
200	1045	1096	0	0	1621	87	67,8
250	1008	928	0	0	2174	33	71,5

Como en casos anteriores, el aumento de la temperatura de reacción favorece la formación de metano en detrimento de los compuestos clorados y apenas influye sobre la selectividad a etano.

CAPÍTULO 6.

HDC DE CLOROMETANOS CON CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$

CAPITULO 6. HDC DE CLOROMETANOS CON CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$

El objetivo de este capítulo se centra en la preparación de catalizadores con el metal en estado cero-valente, ya que esta especie resultó más estable en estudios anteriores, y la evaluación de su comportamiento en la HDC de clorometanos. Para ello se empleó un soporte basado en un óxido mixto de cerio y samario ($\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$), debido a que en trabajos anteriores (Gómez-Sainero et al. 2005, Gómez-Sainero et al. 2009) se había demostrado que sobre este soporte prevalecía la especie metálica. Se sintetizaron cuatro catalizadores de platino, paladio, rodio y

rutenio soportados sobre el óxido mixto (Pt/Ce-Sm, Pd/Ce-Sm, Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm) y se emplearon en el estudio de la HDC de DCM y TCM en fase gas en diferentes condiciones de operación, comparando los resultados con los catalizadores soportados sobre carbón activo (Martin-Martinez 2014). Además, para explicar los resultados obtenidos se analizó la interacción del clorometano y el hidrógeno con las especies metálicas de los catalizadores, a través de la simulación molecular por la teoría funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, DFT) (Omar et al. 2011, Martin-Martinez et al. 2015), que se explicó de manera detallada en el capítulo de “Materiales y Métodos” (*Capítulo 2*).

6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores sintetizados sobre el soporte de CeO₂ y Sm₂O₃ se caracterizaron por diferentes técnicas para el análisis de sus propiedades más relevantes y su relación con la actividad, estabilidad y selectividad en la HDC en fase gas de DCM y TCM. Las técnicas empleadas fueron la adsorción-desorción de nitrógeno, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

6.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C

Las isotermas de adsorción de los catalizadores soportados sobre CeO₂-Sm₂O₃ se representan en la Figura 6-1.

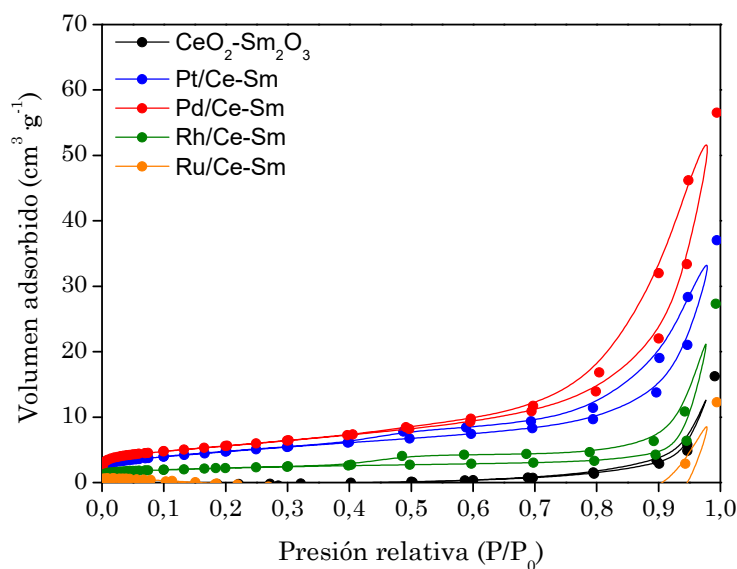


Figura 6-1. Isotermas de adsorción de los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$

Se puede apreciar que las isotermas se aproximan a las isotermas tipo IV de la clasificación IUPAC (Sing 1985), características de materiales mesoporosos. Además, en todos los catalizadores los volúmenes de nitrógeno adsorbidos son bajos, lo que se traduce en una baja porosidad de los materiales. Esto se puede corroborar con los resultados de las áreas superficiales específicas (S_{BET}) del soporte $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ y de los catalizadores reducidos, recogidos en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1. Superficie específica del soporte y de los catalizadores frescos y reducidos

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CeO ₂ -Sm ₂ O ₃	10
Pt/Ce-Sm	27
Pd/Ce-Sm	30
Rh/Ce-Sm	18
Ru/Ce-Sm	10

Como se puede ver, los valores de las superficies específicas son muy bajos, lo que indica una baja porosidad de los materiales, como ocurría en trabajos anteriores con catalizadores de Pd/CeO₂-Sm₂O₃ (Gómez-Sainero et al. 2005, Gómez-Sainero et al. 2009). En todos los casos, la superficie de los catalizadores es algo mayor que la del soporte, excepto en el Ru/Ce-Sm, que tiene una superficie BET igual a la del soporte. En un estudio previo (Gómez-Sainero et al. 2005), este comportamiento se atribuyó a la disolución parcial del óxido de samario por el medio ácido empleado como precursor del catalizador, ya que, durante las etapas de secado y calcinación, el material disuelto se volvía a precipitar como partículas más pequeñas, que explicaría ese aumento de superficie.

6.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

La Figura 6-2 muestra los perfiles TPR de los catalizadores soportados sobre óxido de cerio y samario.

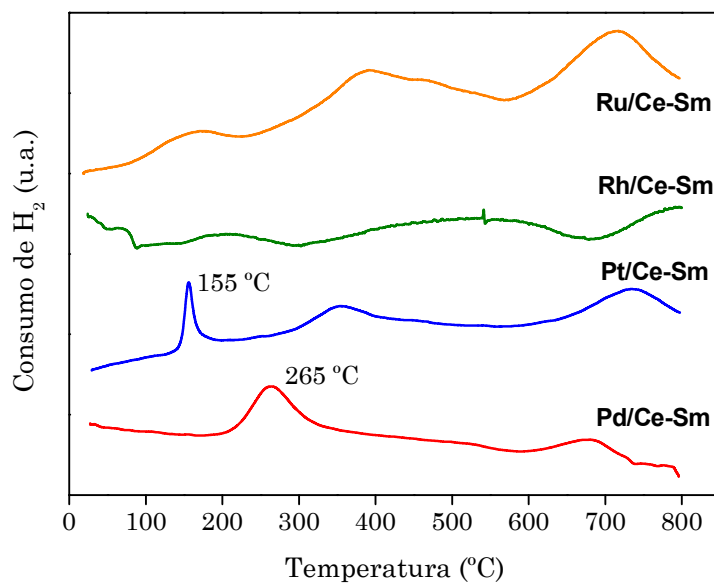


Figura 6-2. Perfiles TPR de los catalizadores soportados sobre CeO₂-Sm₂O₃

Los picos con máximos de temperatura de reducción superiores a 600 °C se asocian a la reducción del soporte (Kuntaiah et al. 2013, Polychronopoulou et al. 2016). El resto corresponde a la reducción de las especies metálicas, en este caso, de platino, paladio, rodio y rutenio. Como se puede observar, hay un pico destacado para platino a 155 °C y para paladio a 265 °C, correspondientes a la reducción de estos metales en el catalizador. En el caso del catalizador de Pt aparece un segundo

pico en torno a 350 °C cuya anchura sugiere la presencia de una mayor interacción con el soporte. Las elevadas temperaturas de reducción de estos metales indican la presencia de una gran interacción con el soporte debido a que el metal precipita de forma conjunta con el Sm_2O_3 disuelto sobre la superficie del CeO_2 (Gómez-Sainero et al. 2005, Baker et al. 2009), como lo sugiere la mayor área superficial obtenida para los catalizadores frente a los soportes (Tabla 6-1). El catalizador de Rh/Ce-Sm no presenta picos claros de consumo de hidrógeno aparte de los correspondientes al soporte a altas temperaturas, lo que sugiere que la reducción de este catalizador comienza a temperatura subambiente. Como ocurría con los catalizadores soportados en carbón activo (Álvarez-Montero et al. 2010a), el Ru presenta una localización muy heterogénea con picos poco definidos a diferentes temperaturas de reducción.

6.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se analizaron los espectros de nivel básico del O 1s, Sm 3d, Ce 3d y el metal correspondiente al catalizador (Pt 4f, Pd 3d, Rh 3d y Ru 3d) por XPS para todos los catalizadores calcinados y reducidos, empleando el carbono C 1s como patrón de referencia. La Figura 6-3 muestra los espectros XPS obtenidos para todas las muestras del Sm 3d y el Ce 3d. Como se puede ver, los espectros de ambos metales son similares en todos los catalizadores, ya que el soporte es el mismo en todos los casos. Aparece una banda principal del samario a una energía de ligadura de 1082,6 eV, 1082,8 eV y 1083,5 eV para el Pt/Ce-Sm, Pd/Ce-Sm y Rh/Ce-Sm,

respectivamente, característica de las transiciones de electrones en el óxido de samario (Sm_2O_3) (Suzuki et al. 2000, Gómez-Sainero et al. 2005, Gómez-Sainero et al. 2009). En el espectro del cerio, aparecen tres picos asociados al orbital 3d del Ce a unas energías de enlace muy parecidas o iguales para cada catalizador, de 882,2, 888,4 y 898,4 eV (Pt/Ce-Sm), 882,4, 888,8 y 898,4 eV (Pd/Ce-Sm) y 883,0, 889,0 y 898,8 eV (Rh/Ce-Sm), que corresponden a las especies Ce^{4+} del óxido de cerio (CeO_2) (Larachi et al. 2002, Gómez-Sainero et al. 2005, Gómez-Sainero et al. 2009).

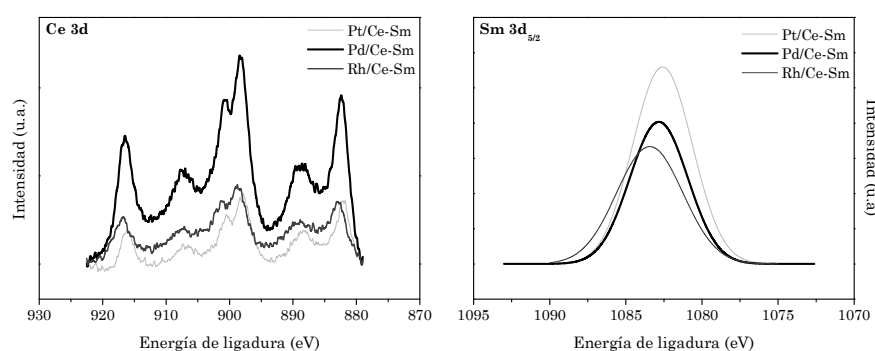


Figura 6-3. Espectros XPS del Ce 3d y Sm 3d del soporte $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ de los catalizadores

La Tabla 6-2 muestra los porcentajes de especies cerio-valente y electro-deficiente de los metales y la proporción de dichas especies para cada catalizador, a partir de la deconvolución de los metales (Pt 4f, Pd 3d y Rh 3d). El rutenio no fue posible deconvolucionarlo, debido a la baja intensidad de sus espectros XPS, como ocurría con el catalizador de Ru/CE

(Capítulo 3) y otros trabajos anteriores en los cuáles no existen espectros XPS para el Ru.

Tabla 6-2. Distribución de especies metálicas en superficie (XPS) de los catalizadores calcinados y reducidos

Catalizador	M ⁰ (%)	M ⁿ⁺ (%)	M ⁰ /M ⁿ⁺
Pt/Ce-Sm	86,5	13,5	6,4
Pd/Ce-Sm	90,0	10,0	9,0
Rh/Ce-Sm	88,1	11,9	7,4

Como se puede observar en la Tabla 6-2, los metales se encuentran predominantemente en estado cero-valente con una banda centrada en 71,8 y 74,9 eV para el platino, 335,2 y 340,4 eV para el paladio, y 307,9 y 312,6 eV para el rodio. Por tanto, el estado de oxidación del metal depende en gran medida del soporte empleado, ya que estos metales soportados sobre carbón activo, se encontraban sobre todo en estado electro-deficiente, excepto en los catalizadores de platino soportado sobre carbón activo, donde era mayor la proporción de especie cero-valente en todos los casos, como se puede observar en los resultados obtenidos con Pt/CE en capítulos anteriores (Tabla 3-5 y Tabla 5-2) y en otros trabajos (Álvarez-Montero et al. 2010a, Álvarez-Montero et al. 2011, Martín-Martínez et al. 2013).

6.1.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Las Figura 6-4 a Figura 6-8 muestran algunas de las imágenes obtenidas por HR-TEM de las partículas de paladio y rodio en los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$. Sin embargo, no fue posible medir el tamaño de las partículas de platino y rutenio en los catalizadores de Pt/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm, probablemente debido a una resolución del microscopio por HR-TEM que no fue lo suficientemente sensible para discriminar entre el Pt ($Z = 78$) y Ru ($Z = 44$) con los cationes del soporte, Ce ($Z = 58$) y Sm ($Z = 62$). En estos casos, es necesaria una técnica de mayor resolución aún, como son las micrografías por HAADF-STEM (*High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy*) (Sanz et al. 2011, Chen et al. 2013).

La Figura 6-4 muestra dos imágenes TEM del Pd/Ce-Sm calcinado y reducido, mientras que la Figura 6-5 muestra las imágenes del mismo catalizador después de su uso en la HDC de TCM. En ambos casos, las partículas de paladio parecen ser esféricas y presentan una buena dispersión, especialmente en los bordes de la superficie del catalizador, como ocurría con los catalizadores sintetizados anteriormente en otros trabajos (Baker et al. 2009). La Figura 6-6 muestra las distribuciones de los tamaños de partículas de paladio del catalizador de Pd/Ce-Sm reducido y usado, con un tamaño medio de partículas de 2,8 nm y 3,1 nm, respectivamente, como se aprecia en la Tabla 6-3. Dada la escasa diferencia en los tamaños y en las micrografías TEM, se

puede decir que la estructura, la dispersión y el tamaño de las partículas de paladio en los catalizadores de Pd/Ce-Sm no varían prácticamente con el uso en reacción.

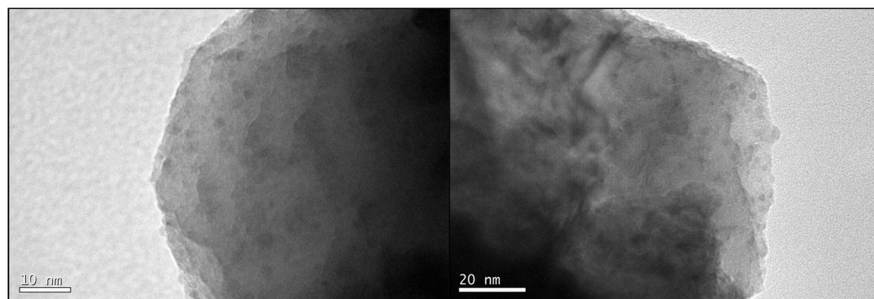


Figura 6-4. Imágenes TEM del Pd/Ce-Sm reducido

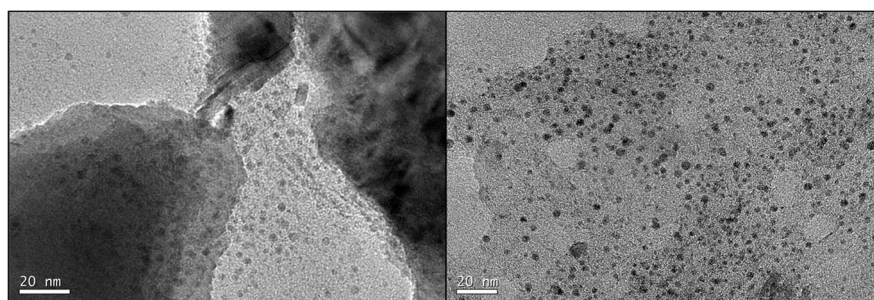


Figura 6-5. Imágenes TEM del Pd/Ce-Sm usado en la HDC del TCM ($\tau = 0,4 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y 250°C)

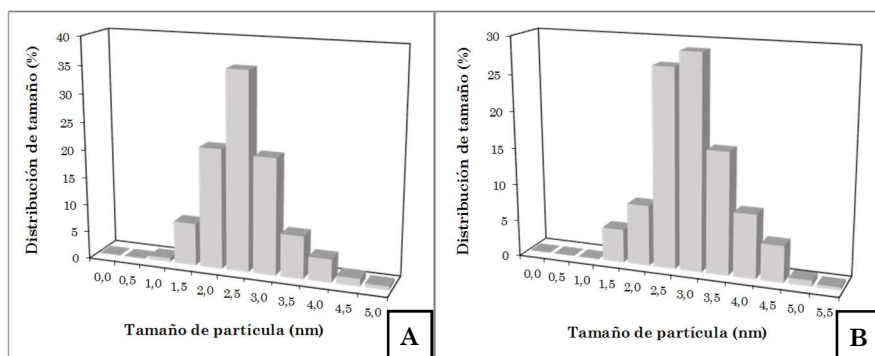


Figura 6-6. Distribución de tamaños de partículas de paladio en el catalizador Pd/Ce-Sm reducido (A) y usado (B)

Por su parte, las Figura 6-7 y Figura 6-8 muestran algunas imágenes TEM del catalizador de Rh/Ce-Sm calcinado y reducido, y usado en la HDC de TCM, respectivamente. Se puede ver una dispersión de partículas muy similar a la del paladio, distribuidas por los bordes del soporte, siendo la dispersión algo menor en el catalizador usado. La Figura 6-9 muestra las distribuciones de tamaños de partícula para el catalizador fresco y usado, pudiéndose ver en ambos casos partículas con tamaños inferiores a los 5 nm. En la Tabla 6-3 se puede ver que el tamaño medio de partícula en Rh/Ce-Sm usado es ligeramente superior, de 3,0 nm, con respecto al catalizador fresco y reducido (2,4 nm). Por tanto, en este caso tampoco existen diferencias significativas en la dispersión de los catalizadores de Rh/Ce-Sm fresco y usado.

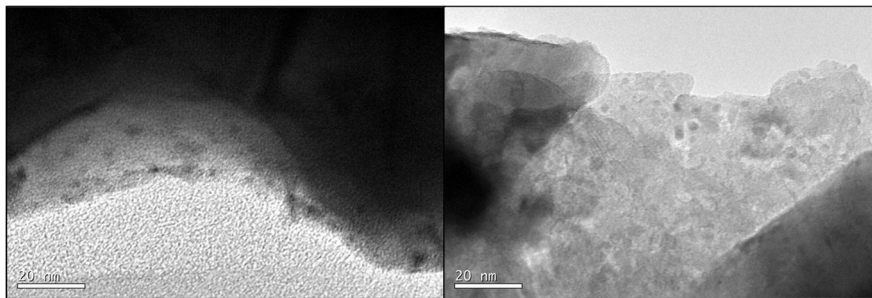


Figura 6-7. Imágenes TEM del Rh/Ce-Sm reducido

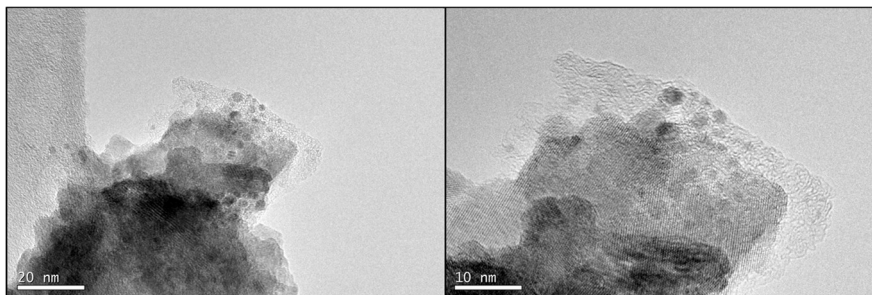


Figura 6-8. Imágenes TEM del Rh/Ce-Sm usado en la HDC del TCM ($\tau = 0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y 250°C)

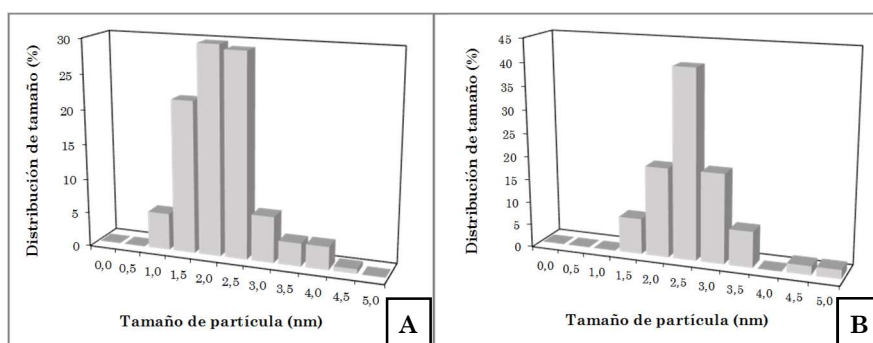


Figura 6-9. Distribución de tamaños de partículas de rodio en el catalizador Rh/Ce-Sm reducido (A) y usado (B)

Tabla 6-3. Valores de dispersión y tamaños medios de partícula de los catalizadores Pd/Ce-Sm y Rh/Ce-Sm mediante HR-TEM (F y R: fresco y reducido; U: usado en HDC de TCM)

Catalizador	HR-TEM		
	d_m (nm)	SD (nm)	D (%)
Pd/Ce-Sm (F y R)	2,8	0,79	41
Pd/Ce-Sm (U)	3,1	0,82	36
Rh/Ce-Sm (F y R)	2,4	0,81	45
Rh/Ce-Sm (U)	3,0	1,30	37

6.2 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

En este capítulo se estudió la actividad catalítica de los diferentes catalizadores metálicos soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ en la HDC de DCM a un tiempo espacial de $1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y la HDC de TCM a diferentes tiempos espaciales ($0,4\text{-}1,73 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$). Las condiciones de operación empleadas se muestran en la Tabla 6-4 y el comportamiento de los catalizadores fue evaluado en función de la conversión del reactante, la decloración global, la estabilidad y la selectividad a los productos de reacción. Además, se compararon los resultados con los obtenidos con catalizadores similares soportados sobre carbón activo.

Tabla 6-4. Condiciones de operación empleadas en la HDC de DCM y TCM con catalizadores metálicos soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (Pt/Ce-Sm, Pd/Ce-Sm, Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm)

$$Q = 100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$$

Concentración inicial de CM (Co)	1000
Contenido metálico (en peso)	1,0 %
Temperatura de calcinación	300 °C
Temperatura de reducción	300 °C
Temperatura de reacción	250 °C
H_2/CM	100
Tiempo espacial (τ)	0,4 – 1,73 $\text{kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$

Para completar la justificación de los resultados experimentales se utilizó un estudio teórico de la adsorción de DCM y TCM en los diferentes metales por simulación molecular (modelo DFT), siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.5 del *Capítulo 2*. En la Tabla 6-5 (Omar et al. 2011, Martin-Martinez et al. 2015, Arevalo-Bastante et al. en preparación), se presentan los valores de la energía de adsorción disociativa de los reactantes en los diferentes metales. Como se puede apreciar, las energías de adsorción de los clorometanos son más favorables siguiendo el orden $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd}$. Sin embargo, mientras que en la adsorción de DCM las diferencias no son muy acusadas, en el Pd la adsorción de TCM está mucho menos favorecida que para el resto de los metales. Por otra parte, en este metal está más favorecida la adsorción en la especie electro-deficiente a

diferencia de lo que ocurre con el resto de metales. Además, el comportamiento de los metales en la adsorción del hidrógeno es completamente diferente. La adsorción está más favorecida en Pt y Pd frente a Rh y Ru.

Tabla 6-5. Entalpías de adsorción disociativa de DCM, TCM e hidrógeno en los tripletes Pt₆, Pd₆, Rh₆ y Ru₆ (Omar et al. 2011; Martin-Martinez et al. 2015; Arevalo-Bastante et al. en preparación)

Especie atómica	ΔH_d DCM	ΔH_d TCM	ΔH_d H ₂
	kcal · mol ⁻¹		
Pt ⁰	-69,7	-109,0	-17,2
Pt ²⁺	-56,4	-53,8	-19,3
Pd ⁰	-60,7	-64,3	-14,5
Pd ²⁺	-52,5	-67,8	-37,1
Rh ⁰	-75,6	-134,1	-12,9
Rh ²⁺	-46,4	-58,5	-12,2
Ru ⁰	-81,7	-161,0	-13,7
Ru ²⁺	-60,2	-75,5	-2,5

6.2.1 HDC de DCM

La Figura 6-10 muestra la evolución de la conversión de DCM con el tiempo de reacción en las condiciones detalladas en la Tabla 6-4 a un tiempo espacial de 1,2 kg · h · mol⁻¹, con los catalizadores Pt/Ce-Sm, Pd/Ce-Sm, Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm.

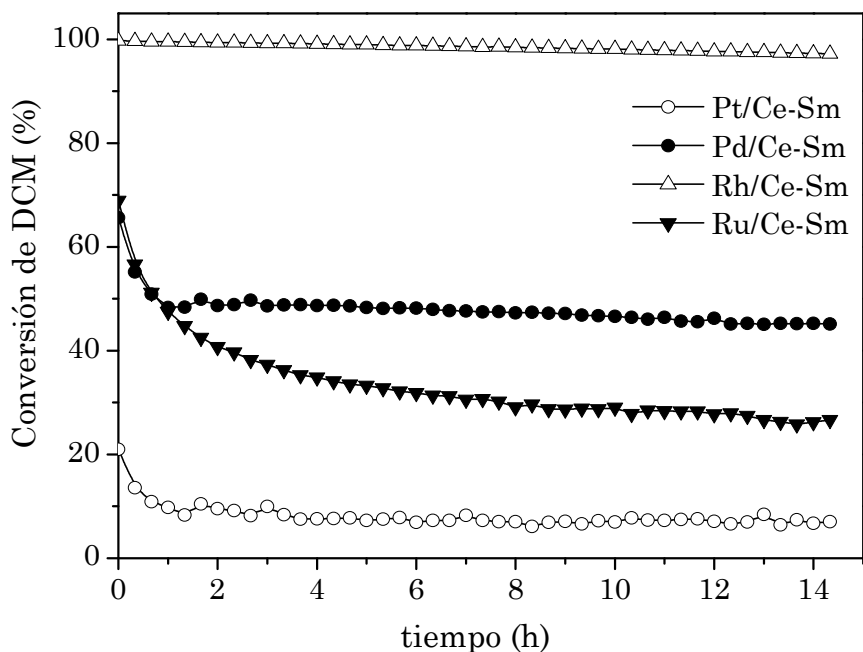


Figura 6-10. Evolución de la conversión de DCM con el tiempo con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ($\tau = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$)

Como se puede observar en la Figura 6-10, la conversión inicial de DCM en las condiciones ensayadas fue del 100% con Rh/Ce-Sm, seguido de Ru/Ce-Sm (68,9%) \approx Pd/Ce-Sm (65,6%) > Pt/Ce-Sm (21,0%). La elevada actividad inicial del Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm se puede deber a que está favorecida la disociación del DCM en estos metales (Tabla 6-5). Sin embargo, la baja conversión de DCM con Pt/Ce-Sm sea probablemente debida a una baja superficie accesible del metal en este catalizador, ya que por análisis de quimisorción mostró un valor entorno al 5%. Es probable que la baja temperatura de reducción del catalizador no

sea suficiente para hacer aflorar las partículas de metal a su superficie ya que esto depende en gran medida de la temperatura de reducción como se encontró para estos catalizadores en trabajos anteriores (Gómez-Sainero et al. 2005, Baker et al. 2009).

Además, se puede apreciar una buena estabilidad de todos los catalizadores con el tiempo de operación (Figura 6-10), mucho mejor que la que se obtenía con los catalizadores de Rh, Ru y Pd depositados en carbón activo (Martin-Martinez 2014). Esto se puede atribuir a la mayor proporción de metal en estado cero-valente en estos catalizadores.

En la Figura 6-11 se muestran los valores de conversión inicial de DCM y la decloración global obtenidos con cada uno de los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, además de los obtenidos con los catalizadores soportados sobre carbón activo (Martin-Martinez 2014) en las mismas condiciones ($1,2 \text{ kg h mol}^{-1}$ y 250°C).

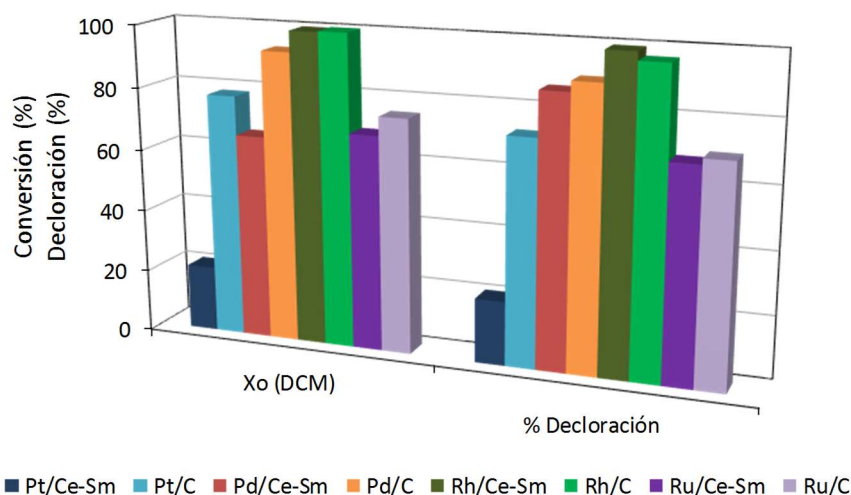


Figura 6-11. Comparación de conversión inicial y decloración global con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ y CA en la HDC de DCM ($\tau = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$)

Se puede apreciar una decloración casi completa con el catalizador de Rh/Ce-Sm, seguido de una decloración del 86,4% con Pd/Ce-Sm, siendo la decloración más baja obtenida con el catalizador de platino (20,6%). Se puede ver que no hay apenas diferencias en los catalizadores de rodio y rutenio con ambos soportes. Sin embargo, se aprecian conversiones y decloraciones mayores con los catalizadores sobre CA en los catalizadores de Pt y Pd, probablemente debido a las mayores áreas superficiales (BET), además de los mayores valores de dispersión de estos catalizadores soportados sobre CA. La menor actividad del Pd/Ce-Sm comparado con el Pd/C también se debe a la menor proporción de especie electro-deficiente en el catalizador soportado sobre Ce-Sm. Sin embargo, los catalizadores soportados sobre CA

mostraron una gran desactivación en la HDC de DCM (Martin-Martinez 2014), lo que no ocurre con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (Figura 6-10). Pt/C es el único catalizador soportado sobre CA que presentaba tanto buena actividad como estabilidad en la HDC de DCM.

La HDC de DCM con Pt/Ce-Sm, Pd/Ce-Sm, Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm fue selectiva fundamentalmente hacia metano y etano, obteniendo también pequeñas cantidades de etileno, propano, propileno, n-butano y MCM. La Figura 6-12 recoge las selectividades hacia metano, clorados (MCM) e hidrocarburos de más de un átomo de carbono englobados en el término C2+, obtenidos en la HDC de DCM en las condiciones ensayadas (Tabla 6-4, Figura 6-10). Pd/Ce-Sm y Rh/Ce-Sm son los catalizadores que más selectividad a metano dan. Por el contrario, aunque la selectividad a MCM es muy baja en cualquier caso, se obtuvieron mayores selectividades a clorados con los catalizadores de Pt y Ru. La alta selectividad a C2+ del Pt/Ce-Sm puede ser indicativo de la existencia de partículas de gran tamaño o una diferente distribución, como sugiere la baja dispersión del catalizador.

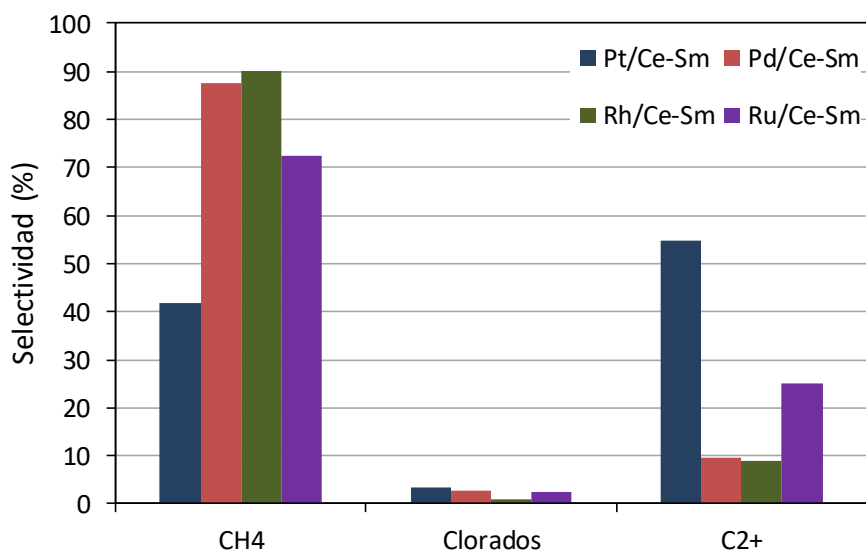


Figura 6-12. Selectividades hacia productos en la HDC de DCM con los catalizadores Pt/Ce-Sm, Pd/Ce-Sm, Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm ($1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, 250°C)

La Figura 6-13 muestra las selectividades a los productos de reacción a igualdad de conversión para comparar entre fases activas con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ y carbón activo.

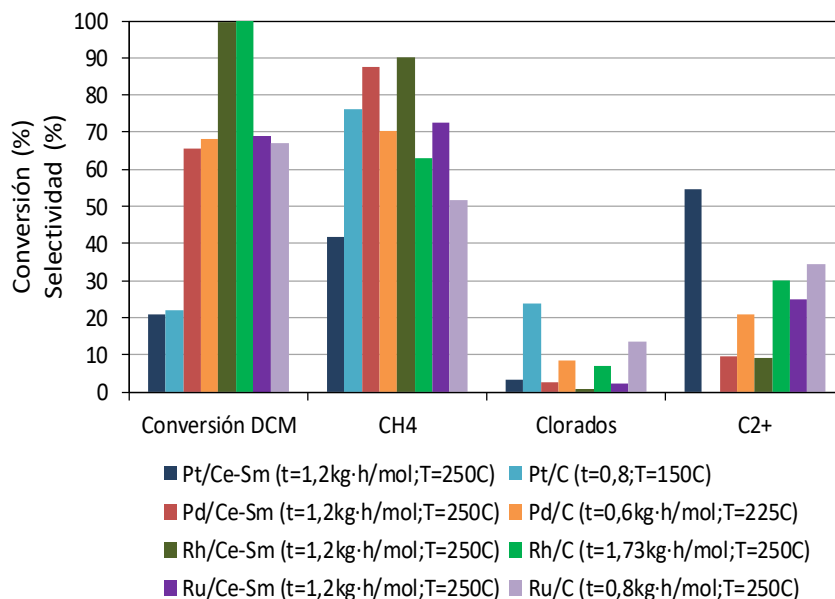


Figura 6-13. Comparación de selectividades con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ y CA en iso-conversión de DCM por fase activa

Como se puede apreciar en la Figura 6-13, en casi todos los casos, se obtiene más metano con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, probablemente debido a la mayor proporción de especie cero-valente obtenida sobre este soporte, excepto en el caso del Pt, que tiene un comportamiento anómalo, con una conversión muy baja debido probablemente al enmascaramiento de las partículas de metal por el soporte.

6.2.2 HDC de TCM

Se emplearon los mismos catalizadores en la HDC de TCM a 250 °C y distintos tiempos espaciales, con el fin de obtener una

conversión inicial similar con los diferentes catalizadores: $0,4 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ para Pt/Ce-Sm y Pd/Ce-Sm, $0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ para el Rh/Ce-Sm y $1,73 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ para Ru/Ce-Sm. La Figura 6-14 muestra la evolución con el tiempo de operación de la conversión de TCM en las condiciones de la Tabla 6-4 y el tiempo espacial empleado en cada caso.

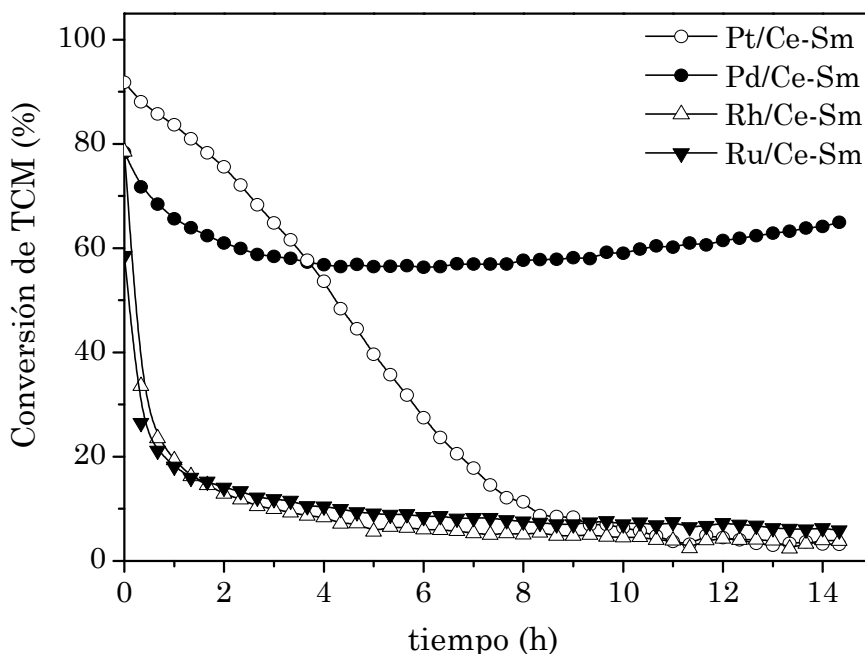


Figura 6-14. Evolución de la conversión de TCM con el tiempo a 250°C y $\tau = 0,4 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Pt/Ce-Sm y Pd/Ce-Sm), $\tau = 0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Rh/Ce-Sm) y $\tau = 1,73 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Ru/Ce-Sm)

Como se aprecia en la Figura 6-14, los catalizadores de Pt/Ce-Sm y Pd/Ce-Sm resultaron los más activos en la HDC de TCM ya que operando a un tiempo espacial menor, se obtienen conversiones similares o superiores a las de Rh y Ru. Se alcanzó

una conversión inicial de 91,8% para el catalizador de Pt y de 78,3% para el de Pd. Esto se puede atribuir a la mayor capacidad de estos dos metales de disociar la molécula de hidrógeno, ya que tienen entalpías más negativas (Tabla 6-5). Rh y Ru tienen una capacidad muy elevada para disociar el TCM, pero su reactividad se ve limitada por la menor capacidad para disociar el hidrógeno.

En la Figura 6-14, se observa una disminución pronunciada de la actividad del Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm y algo menor para Pt/Ce-Sm, mientras que el Pd/Ce-Sm mostró una gran estabilidad a lo largo del tiempo de reacción, mucho mayor que la de los catalizadores de Pd soportados sobre carbón activo (Álvarez-Montero et al. 2010a, Álvarez-Montero et al. 2010b, Martin-Martinez 2014). La mayor estabilidad del catalizador de Pd/Ce-Sm se puede atribuir a su mayor proporción de especie cerovalente (Tabla 6-2), siendo significativamente más baja la cantidad de $\text{Pd}^{\text{n}+}$, especie que promueve la adsorción disociativa del clorometano y, por lo tanto, el envenenamiento de los sitios activos. Además, como se puede ver, la desactivación de los catalizadores se justifica por la entalpía de disociación más favorable (más negativa) del cloroformo ($\text{Ru}^0 > \text{Rh}^0 > \text{Pt}^0 > \text{Pd}^0$) (Tabla 6-5). La elevada reactividad del cloroformo asociada a una menor proporción de hidrógeno disponible (debido a la menor disociación del H_2 en los casos del Ru y el Rh), llevan a la formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono (como se verá en las selectividades). Estos se pueden adsorber en la superficie del catalizador, taponando los centros activos y dando lugar a la desactivación del mismo.

En la Figura 6-15 se muestran los valores de conversión inicial de TCM y decloración global obtenidos con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, en las mismas condiciones de operación para todos los catalizadores ($0,4 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y 250°C). Además, se muestran y comparan los valores de conversión y decloración global obtenidos en trabajos anteriores con catalizadores soportados sobre carbón activo (Martin-Martinez 2014).

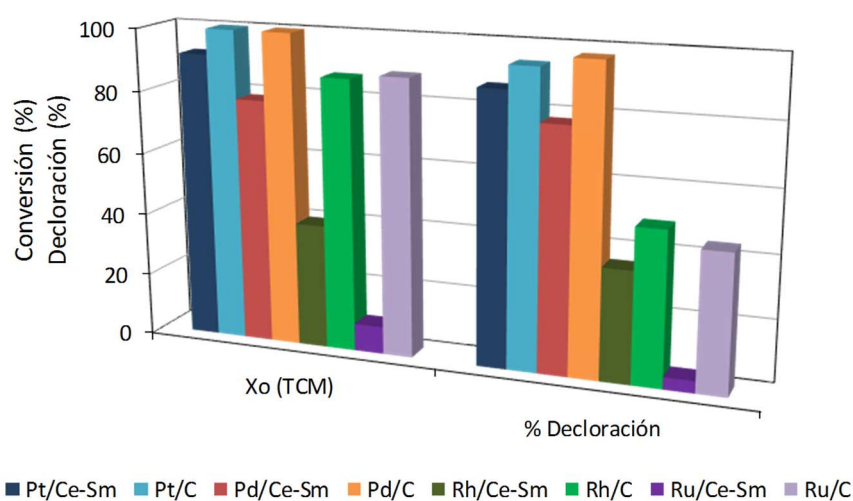


Figura 6-15. Comparación de conversión inicial y decloración global con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ y CA en la HDC de TCM ($\tau = 0,4 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250^\circ\text{C}$)

Se aprecian valores superiores de conversión y decloración con los catalizadores soportados sobre CA, probablemente debido a sus mayores áreas superficiales (Martin-Martinez 2014).

La Figura 6-16 muestra los valores de selectividad hacia metano, hidrocarburos de más de un átomo de carbono (C2+: etano, etileno, propano, propileno, n-butano, 1-buteno) y clorados (MCM y DCM) obtenidos en la HDC de TCM con los diferentes catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, en las mismas condiciones de la Figura 6-14. Con los catalizadores de Rh y especialmente Ru se obtienen selectividades a compuestos clorados muy elevadas probablemente debido a la dificultad de hidrogenar las especies cloradas adsorbidas, teniendo en cuenta las diferentes energías de adsorción de las especies en los *clusters* metálicos, tal y como se ha comentado con anterioridad (Tabla 6-5). Se obtienen los valores más altos de selectividad a metano con los catalizadores de $\text{Pt/Ce-Sm} > \text{Pd/Ce-Sm} \approx \text{Rh/Ce-Sm} > \text{Ru/Ce-Sm}$. Estas selectividades se pueden relacionar con las entalpías de adsorción de H_2 (Tabla 6-5), que siguen el mismo orden.

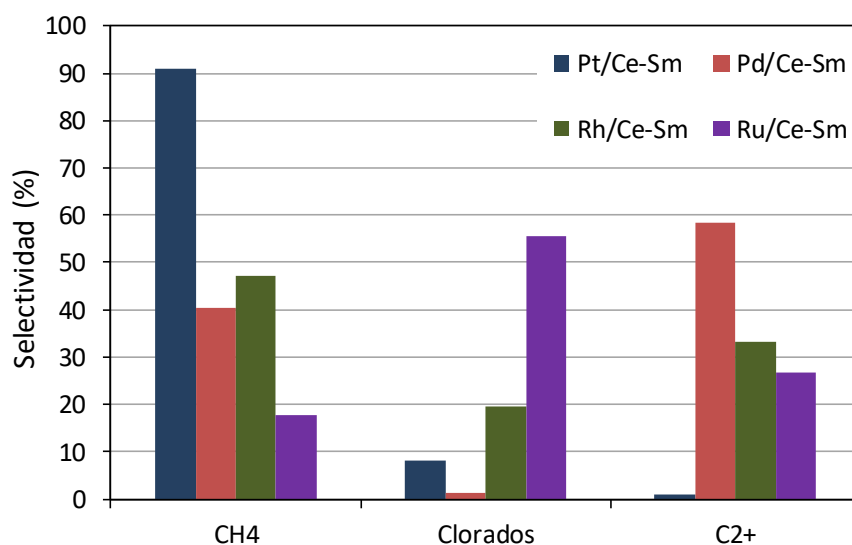


Figura 6-16. Selectividades hacia productos en la HDC de TCM con los catalizadores Pt/Ce-Sm y Pd/Ce-Sm ($0,4 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$), Rh/Ce-Sm ($0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$) y Ru/Ce-Sm ($1,73 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$) a 250°C

La Figura 6-17 muestra los valores de selectividad hacia metano, compuestos clorados e hidrocarburos de más de un átomo de carbono obtenidos a iso-conversión en la HDC de TCM con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, en las condiciones que hemos estado viendo a lo largo del capítulo (Figura 6-14 y Figura 6-16) y carbón activo (Martin-Martinez 2014), en las condiciones que se detallan en la Figura 6-17.

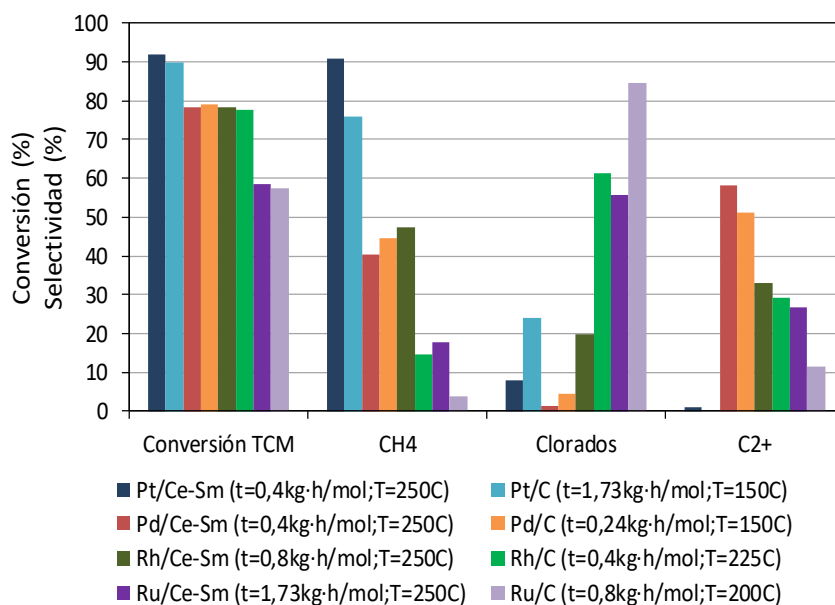


Figura 6-17. Comparación de selectividades con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ y CA en iso-conversión de TCM por fase activa

Al igual que ocurría en la HDC del DCM, en la HDC del TCM se obtienen selectividades a metano superiores con los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, debido a la mayor proporción de metal cero-valente. Lo mismo ocurre con la selectividad hacia los clorados, obteniéndose menores selectividades hacia clorados con los catalizadores sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$.

Se ha ido viendo a lo largo del capítulo, que el catalizador de Pd/Ce-Sm parece ser un catalizador efectivo en la HDC de DCM y TCM en las condiciones ensayadas, debido a su alta actividad, estabilidad y selectividad a productos no clorados, en

ambos casos. Por esta razón, para completar el estudio se buscaron las condiciones que permitan la decloración completa del TCM. Como se puede ver en la Figura 6-18, a un tiempo espacial de $1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, la decloración es prácticamente completa a lo largo del tiempo de reacción.

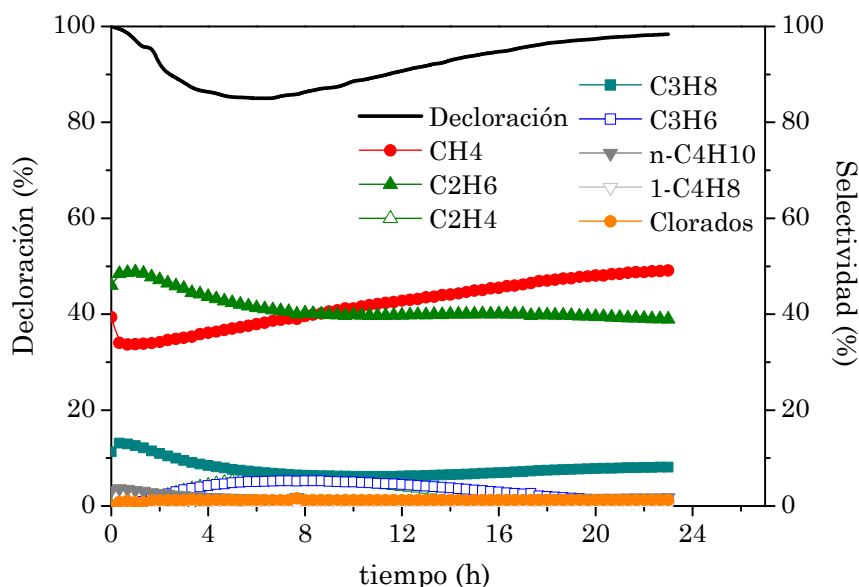


Figura 6-18. Evolución de la decloración y selectividades con el tiempo a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\tau = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ con el catalizador Pd/Ce-Sm

Se obtuvo fundamentalmente metano, con selectividades superiores a un 30% y etano ($S > 40\%$), además de propano ($S > 6\%$) y trazas de propileno, n-butano, 1-butenio, MCM y DCM. Esta amplia distribución de productos y decloración elevada se debe a la elevada reactividad del cloroformo, cuya disociación completa está favorecida en el Pd^0 (Tabla 6-5), que es la especie que

predomina en los catalizadores soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (Tabla 6-2). Además, se puede ver que el catalizador es bastante estable a lo largo del tiempo de operación. Esto confirma la elevada resistencia al envenenamiento de los centros activos en estado cero-valente frente a la quimisorción de compuestos organoclorados cuando se comparan con las especies de Pd electro-deficientes (Álvarez-Montero et al. 2010a).

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes obtenidas a partir del trabajo de investigación realizado en esta Tesis Doctoral son las que se nombran a continuación:

- La temperatura de reducción de los catalizadores metálicos soportados sobre carbón activo muestra un efecto diferente en el estado de oxidación de los metales y la dispersión de los mismos para las distintas fases metálicas.
- En Pt/CE, un aumento de la temperatura de reducción lleva a un aumento en la actividad del catalizador, debido

al aumento de la proporción de la especie cero-valente (Pt^0).

- En Pd/CE, la temperatura de reducción tiene un efecto negativo en la actividad de este catalizador, debido a la disminución de su especie más activa (Pd^{n+}), y disminución de la dispersión y, por tanto, sinterización a temperaturas altas de reducción.
- En Rh/CE y Ru/CE, la temperatura de reducción no influye de manera significativa en la actividad de estos catalizadores, debido a que no hay variaciones apreciables del estado de oxidación del metal y la dispersión.
- El producto mayoritario obtenido con los catalizadores Pt/CE, Pd/CE, Rh/CE y Ru/CE es metano, y el aumento de la temperatura de reducción produce una disminución de la selectividad a hidrocarburos de más de un átomo de carbono ($\text{C}_2\text{-C}_3$), en favor del metano, debido a la disminución de la proporción de la especie electro-deficiente.
- Los catalizadores bimetálicos Pt-Pd soportados sobre zirconia sulfatada sintetizados resultan muy activos, además de ser muy estables en la HDC en fase gas de DCM y TCM.

- Los catalizadores Pt-Pd(1:3)/SZ y Pt-Pd(1:1)/SZ son los catalizadores más activos en la HDC de DCM debido a la concentración similar de ambos metales en la superficie de los catalizadores.
- El catalizador de Pt-Pd(1:3)/SZ consigue altos grados de decloración en la HDC de TCM incluso a la temperatura más baja (150 °C), obteniendo una decloración casi completa a 250 °C.
- Todos los catalizadores Pt-Pd/SZ ensayados producen patrones similares en términos de selectividad, siendo el metano el producto mayoritario, y obteniendo también cantidades significativas de etano y propano.
- Las imágenes de STEM confirman la presencia de partículas bimetálicas Pt-Pd de un tamaño medio de 2,5-4,7 nm, además de partículas más pequeñas que parecen estar formadas solo de Pt. No se observan cambios significativos de tamaño tras la reacción.
- El catalizador bimetálico con mayor contenido en paladio, Pt-Pd(1:3)/SZ, resulta activo en la HDC de la mezcla equimolar de DCM y TCM. Sin embargo, el catalizador de platino sobre carbón activo, Pt/CM(0,5), resulta ser mucho más estable y activo a lo largo del tiempo.

- Los catalizadores de Pt/CM con contenidos del 0,5-2,0% (en peso) resultan muy eficientes en la HDC de mezclas de clorometanos. Además de resultar activos, son muy estables a lo largo del tiempo. La efectividad se ve incrementada con el contenido metálico del catalizador, ya que, si bien la conversión de TCM es completa para todos los contenidos de Pt, la de DCM aumenta significativamente con el contenido del mismo. Así, el catalizador del 2,0% en Pt permite alcanzar una conversión completa de cloroformo y más del 90% para DCM en la HDC de la mezcla equimolar DCM-TCM, con una selectividad a metano del 98%, a 250 °C, un tiempo espacial de 1,2 kg·h·mol⁻¹ y una relación molar H₂/CM de 100. Además, se alcanza una decloración global casi completa, por encima del 98%.
- Las mayores conversiones de DCM obtenidas al aumentar el contenido de platino, podría relacionarse con el mayor contenido de fase activa y a la mayor proporción de especie cero-valente. Además, la mayor contribución de la especie Pt⁰ conduce a la formación de metano y justifica la buena estabilidad de todos los catalizadores Pt/CM en la HDC de la mezcla DCM-TCM después de un día de reacción.
- En el rango de relaciones molares H₂/CM de 10 a 25, se observa solo una pequeña disminución en la conversión de DCM.

- La conversión de TCM en mezclas no se ve afectada por el tiempo espacial, siendo del 100% en todo el rango estudiado, mientras que la conversión de DCM aumenta drásticamente hasta un tiempo espacial de $0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, y se mantiene elevada a partir de ese valor. Las selectividades no se ven influenciadas por el tiempo espacial.
- La evolución de la selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo espacial en la HDC de mezclas DCM-TCM sugiere un esquema de reacciones en paralelo.
- A diferencia de los catalizadores soportados sobre carbón activo, en los catalizadores de Pt, Pd, Rh y Ru soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ prevalece la especie cero-valente sobre la electro-deficiente en todos los casos.
- Los catalizadores de Pt, Pd, Rh y Ru soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ resultan activos en la HDC de DCM y TCM, siguiendo un orden de conversión de DCM de $\text{Rh} > \text{Ru} \approx \text{Pd} > \text{Pt}$ y conversión de TCM de $\text{Pt} > \text{Pd} \approx \text{Rh} > \text{Ru}$. Los resultados experimentales y teóricos explican las diferencias encontradas entre el comportamiento de los metales en la HDC de DCM y TCM.
- La elevada actividad inicial del Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm en la HDC de DCM parece ser debida a que está favorecida la

disociación del DCM en estos metales. La anormalmente baja conversión del catalizador Pt/Ce-Sm se debe probablemente a la baja dispersión del platino en este catalizador.

- El Pt/Ce-Sm y Pd/Ce-Sm son más activos en la HDC de TCM debido a la capacidad del platino y paladio de disociar más fácilmente el hidrógeno (entalpías de adsorción de H_2 más negativas). Debido a la elevada reactividad del TCM, este parámetro resulta más limitante que para la HDC de DCM.
- El Rh/Ce-Sm y Ru/Ce-Sm tienen una alta capacidad para disociar el TCM pero menor capacidad de disociar el hidrógeno, lo que se traduce en una menor actividad y estabilidad. La elevada reactividad del cloroformo asociada a una menor proporción de hidrógeno disponible, llevan a la formación de hidrocarburos más pesados. Estos se pueden adsorber en la superficie del catalizador, taponando los centros activos y dando lugar a la desactivación del mismo.
- A diferencia de los catalizadores de carbón, el paladio en este soporte es muy estable debido a su alta proporción de metal en estado cero-valente (Pd^0). Pd/Ce-Sm es un buen catalizador en la HDC de DCM y TCM, llegando a

alcanzar una decloración global del 100% manteniendo una alta estabilidad en el tiempo de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

ACEVEDO, J.S., et al. Zirconia Sulfatada Como Un Catalizador Para La Síntesis De Biodiesel. *Química Hoy. Chemistry Sciences*, 2014, vol. 4, no. 1, pp. 23-29. ISSN 2007-1183.

ADEEVA, V., et al. Alkane Isomerization Over Sulfated Zirconia and Other Solid Acids. *Topics in Catalysis*, 1998, vol. 6, no. 1-4, pp. 61-76. ISSN 1022-5528.

ALEMAN-VAZQUEZ, L.O., et al. The Effect of Sulfates Concentration in Sulfated Zirconia (SZ) Catalysts on n-Heptane Isomerization. *Petroleum Science and Technology*, 2010, vol. 28, no. 4, pp. 374-381. ISSN 1091-6466.

ALI, S.H., et al. SSITKA Investigation of Palladium Precursor and Support Effects on CO Hydrogenation Over Supported Pd

Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1998, vol. 176, no. 1, pp. 3-13. ISSN 0021-9517.

ÁLVAREZ-MONTERO, M. A., et al. Gas-Phase Hydrodechlorination of Dichloromethane with Activated Carbon-Supported Metallic Catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2010a, vol. 162, no. 2, pp. 599-608. ISSN 1385-8947.

ÁLVAREZ-MONTERO, M. A., et al. Hydrodechlorination of Chloromethanes with Pd on Activated Carbon Catalysts for the Treatment of Residual Gas Streams. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010b, vol. 96, no. 1-2, pp. 148-156. ISSN 0926-3373.

ÁLVAREZ-MONTERO, M. A., et al. Hydrodechlorination of Chloromethanes with a Highly Stable Pt on Activated Carbon Catalyst. *Journal of Catalysis*, 2011, vol. 279, no. 2, pp. 389-396. ISSN 0021-9517.

ÁLVAREZ-MONTERO, M.A., et al. Kinetic Study of the Hydrodechlorination of Chloromethanes with Activated-Carbon-Supported Metallic Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, vol. 54, no. 7, pp. 2023-2029. ISSN 0888-5885.

ÁLVAREZ-MONTERO, M.A., et al. Platinum Nanoparticles Supported on Activated Carbon Catalysts for the Gas-Phase Hydrodechlorination of Dichloromethane: Influence of Catalyst

Composition and Operating Conditions. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2016, vol. 6, pp. 18.

AMORIM, C., et al. Catalytic Hydrodechlorination Over Pd Supported on Amorphous and Structured Carbon. *Journal of Catalysis*, 2005, vol. 234, no. 2, pp. 268-281. ISSN 0021-9517.

AMORIM, C., et al. Palladium Supported on Structured and Nonstructured Carbon: A Consideration of Pd Particle Size and the Nature of Reactive Hydrogen. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 322, no. 1, pp. 196-208. ISSN 0021-9797.

AMORIM, C., et al. Application of Hydrodechlorination in Environmental Pollution Control: Comparison of the Performance of Supported and Unsupported Pd and Ni Catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, vol. 32, no. 5, pp. 746-755. ISSN 1872-2067.

AMORIM, C., et al. Catalytic Hydrodechlorination of Chloroaromatic Gas Streams Promoted by Pd and Ni: The Role of Hydrogen Spillover. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 211-212, pp. 208-217. ISSN 0304-3894.

AREVALO-BASTANTE, A., et al. Study of the Interaction of the Chloromethane and Hydrogen with Metallic Species in Precious Metals Supported Catalysts for the Hydrodechlorination of Dichloromethane and Chloroform, 2017 (en preparación).

ARISTIZÁBAL, B., et al. Screening of Pd and Ni Supported on Sol-Gel Derived Oxides for Dichloromethane Hydrodechlorination. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2004, vol. 222, no. 1-2, pp. 189-198. ISSN 1381-1169.

ATSDR. *Reseña Toxicológica Del Cloruro De Metileno*. Departamento De Salud y Servicios Humanos De Los EEUU, Servicio De Salud Pública, 2000.

ATSDR. *Reseña Toxicológica Del Clorometano*. Departamento De Salud y Servicios Humanos De Los EEUU, Servicio De Salud Pública, 1998.

ATSDR. *Reseña Toxicológica Del Cloroformo*. Departamento De Salud y Servicios Humanos De Los EEUU, Servicio De Salud Pública, 1997a.

ATSDR. *Reseña Toxicológica Del Tetracloruro De Carbono*. Departamento De Salud y Servicios Humanos De Los EEUU, Servicio De Salud Pública, 1997b.

BABU, N. S., et al. Influence of Particle Size and Nature of Pd Species on the Hydrodechlorination of Chloroaromatics: Studies on Pd/TiO₂ Catalysts in Chlorobenzene Conversion. *Catalysis Today*, 2009, vol. 141, no. 1-2, pp. 120-124. ISSN 0920-5861.

BABU, N. S., et al. Characterization and Reactivity of Al₂O₃ Supported Pd-Ni Bimetallic Catalysts for Hydrodechlorination of

Chlorobenzene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 111, pp. 309-316. ISSN 0926-3373.

BAKER, R. T., et al. Pretreatment-Induced Nanostructural Evolution in CeO₂-, Sm₂O₃-, and CeO₂/Sm₂O₃-Supported Pd Catalysts for Intermediate-Temperature Methanol Fuel Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, no. 28, pp. 12465-12475. ISSN 1932-7447.

BARONE, G., et al. CASSCF/CASPT2 Analysis of the Fragmentation of H₂ on a Pd₄ Cluster. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2010, vol. 110, no. 3, pp. 558-562.

BARRIO, V. L., et al. Aromatics Hydrogenation on silica–alumina Supported palladium–nickel Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2003, vol. 242, no. 1, pp. 17-30. ISSN 0926-860X.

BECKE, A.D., Becke's 3 Parameter Functional Combined with the Non-Local Correlation LYP *J. Chem.Phys*, 1993, vol. 98, pp. 5648.

BEDIA, J., et al. Pd Supported on Mesoporous Activated Carbons with High Oxidation Resistance as Catalysts for Toluene Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 94, no. 1–2, pp. 8-18. ISSN 0926-3373.

BEDIA, J., et al. Hydrodechlorination of Dichloromethane with Mono- and Bimetallic Pd-Pt on Sulfated and Tungstated Zirconia Catalysts. *Journal of Catalysis*, 2012, vol. 294, pp. 207-215. ISSN 0021-9517.

BENÍTEZ, J.L., et al. Effect of the Functional Group on the Hydrodechlorination of Chlorinated Aromatic Compounds Over Pd, Ru, and Rh Supported on Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no. 5, pp. 2678-2682. ISSN 0888-5885.

BLANCO, J., et al. Control Dioxin Emissions from Combustion Processes. *Chemical Engineering*, 1999, vol. 106, no. 11, pp. 149.

BONAROWSKA, M., et al. Hydrogenolysis of C-C and C-Cl Bonds by Pd-Re/Al₂O₃ Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1999, vol. 188, no. 1-2, pp. 145-154. ISSN 0926-860X.

BONAROWSKA, M., et al. Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) Over Pd-Au/C Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001a, vol. 35, no. 1, pp. 13-20. ISSN 0926-3373.

BONAROWSKA, M., et al. Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) Over Silica-Supported palladium-gold Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001b, vol. 30, no. 1-2, pp. 187-193. ISSN 0926-3373.

BONAROWSKA, M., et al. Pd-Au/Sibunit Carbon Catalysts: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane (CFC-12). *Journal of Catalysis*, 2002, vol. 209, no. 2, pp. 528-538. ISSN 0021-9517.

BONAROWSKA, M., et al. Hydrodechlorination of Tetrachloromethane on Alumina- and Silica-Supported Platinum

Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 99, no. 1-2, pp. 248-256. ISSN 0926-3373.

BONAROWSKA, M., et al. Effect of Gold on Catalytic Behavior of Palladium Catalysts in Hydrodechlorination of Tetrachloromethane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 162, pp. 45-56. ISSN 0926-3373.

BONNY, R., et al. Catalytic Oxidation and Decomposition of CH_2Cl_2 on Supported CrO_3 at Low Temperature. *International Journal of Environmental Studies*, 1997, vol. 53, no. 1-2, pp. 75-85. ISSN 0020-7233.

BRUKH, R., et al. Pathways to Methylene Chloride Destruction at Low and High Concentrations. *Combustion Science and Technology*, 2004, vol. 176, no. 4, pp. 531-555. ISSN 0010-2202.

BRUNAUER, S., et al. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, pp. 309-319. ISSN 0002-7863.

BRUNAUER, S., et al. On a Theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, vol. 62, pp. 1723-1732. ISSN 0002-7863.

BUERES, R. F. et al. Performance of Carbon Nanofibres, High Surface Area Graphites, and Activated Carbons as Supports of Pd-Based Hydrodechlorination Catalysts. *Catalysis Today*, 2010, vol. 150, no. 1-2, pp. 16-21. ISSN 0920-5861.

BUSTO, M., et al. Screening of Optimal Pretreatment and Reaction Conditions for the Isomerization-Cracking of Long Paraffins Over Pt/WO₃-ZrO₂ Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010, vol. 387, no. 1–2, pp. 35-44. ISSN 0926-860X.

BUSTO, M., et al. Optimal Process Conditions for the isomerization–cracking of Long-Chain n-Paraffins to High Octane Isomerizate Gasoline Over Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ Catalysts. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, no. 9, pp. 1675-1684. ISSN 0378-3820.

CALVO, L., et al. Treatment of Chlorophenols-Bearing Wastewaters through Hydrodechlorination using Pd/activated Carbon Catalysts. *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 7, pp. 1377-1381. ISSN 0008-6223.

CALVO, L., et al. Effects of Support Surface Composition on the Activity and Selectivity of Pd/C Catalysts in Aqueous-Phase Hydrodechlorination Reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, vol. 44, no. 17, pp. 6661-6667.

CHASTAIN, J., et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Eden Prairie, MN, 1995.

CHEN, X., et al. Preferential Oxidation of CO in the Presence of Excess of Hydrogen on Ru/Al₂O₃ Catalyst: Promoting Effect of

ceria–terbia Mixed Oxide. *Journal of Catalysis*, 2013, vol. 299, no. 0, pp. 272-283. ISSN 0021-9517.

CHIANG, H.M., et al. Formation of Chlorinated Ethylene Intermediates in Pyrolysis of CH_2Cl_2 and $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4$. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1994, vol. 208, pp. 99-ENVR. ISSN 0065-7727.

CHOI, H.C, et al. Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride Over Pt/MgO. *Journal of Catalysis*, 1996, vol. 161, no. 2, pp. 790-797. ISSN 0021-9517.

COBO, M.I., et al. The Effect of NaOH on the Liquid-Phase Hydrodechlorination of Dioxins Over Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, vol. 112, no. 37, pp. 8715-8722. ISSN 1089-5639.

COMANDELLA, D., et al. Efforts for Long-Term Protection of Palladium Hydrodechlorination Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol. 186, pp. 204-211. ISSN 0926-3373.

COQ, B., et al. Conversion Under Hydrogen of Dichlorodifluoromethane Over Supported Palladium Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1993, vol. 141, no. 1, pp. 21-33. ISSN 0021-9517.

CORMA, A., et al. Discovery of New Paraffin Isomerization Catalysts Based on $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and WO_x/ZrO_2 Applying Combinatorial Techniques. *Catalysis Today*, 2003, vol. 81, no. 3, pp. 495-506. ISSN 0920-5861.

CREYGHTON, E. J., et al. Vapor-Phase Hydrodehalogenation of Chlorobenzene Over Platinum/h-Bea Zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 1995, vol. 128, no. 2, pp. 275-288. ISSN 0926-860X.

DE LA FUENTE, D., et al. Optimización De Sistemas De Destrucción De VOCs: Programa De Cálculo De Sistemas De Incineración. *Ingeniería Química*, 1998, vol. 30, no. 345, pp. 151-158.

DE MIGUEL, S. R., et al. Preparation of Pt Catalysts Supported on Activated Carbon Felts (ACF). *Applied Catalysis A: General*, 2002, vol. 232, no. 1-2, pp. 237-246. ISSN 0926-860X.

DE PEDRO, Z. M., et al. Gas-Phase Hydrodechlorination of Dichloromethane at Low Concentrations with palladium/carbon Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, no. 23, pp. 7760-7766. ISSN 0888-5885.

DE PEDRO, Z. M., et al. Hydrodechlorination of Dichloromethane with a Pd/AC Catalyst: Reaction Pathway and Kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 98, no. 1-2, pp. 79-85. ISSN 0926-3373.

DIAZ, E., et al. On the Performance of Pd and Rh Catalysts Over Different Supports in the Hydrodechlorination of the MCPA Herbicide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol. 186, pp. 151-156. ISSN 0926-3373.

DING, E., et al. Novel One Step Preparation of Silica Supported Pd/Sr and Pd/Ba Catalysts Via an Organometallic Precursor: Application in Hydrodechlorination and Hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2008, vol. 294, no. 1-2, pp. 51-60. ISSN 1381-1169.

DOBRZYNSKA, E., et al. Chlorinated Volatile Organic Compounds-Old, however, Actual Analytical and Toxicological Problem. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2010, vol. 40, no. 1, pp. 41-57. ISSN 1040-8347.

DRELINKIEWICZ, A., et al. Polyaniline Stabilized Highly Dispersed Pt Nanoparticles: Preparation, Characterization and Catalytic Properties. *Reactive & Functional Polymers*, 2009, vol. 69, no. 8, pp. 630-642. ISSN 1381-5148.

ERGAS, S. J., et al. Control of Volatile Organic Compound Emissions using a Compost Biofilter. *Water Environment Research*, 1995, vol. 67, no. 5, pp. 816-821.

ESSAYEM, N., et al. Comparative Study of n-Pentane Isomerization Over Solid Acid Catalysts, Heteropolyacid, Sulfated Zirconia, and Mordenite: Dependence on Hydrogen and Platinum Addition. *Journal of Catalysis*, 2003, vol. 219, no. 1, pp. 97-106. ISSN 0021-9517.

FARALDOS, M., et al. *Técnicas De Análisis y Caracterización De Materiales*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2002.

FIGUEIREDO, J. L., et al. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon*, 1999, vol. 37, no. 9, pp. 1379-1389. ISSN 0008-6223.

FRISCH, M. J. MOPAC (AM1): Included in the Gaussian 03 Package. *Gaussian, Inc., Wallingford, CT*, 2004.

FRISCH, M. J., et al. Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian. *Inc., Wallingford, CT*, 2009, vol. 200.

FUNAMOTO, T., et al. Isomerization of n-Butane Over Sulfated Zirconia Catalyst Under Supercritical Conditions. *Applied Catalysis A: General*, 2005, vol. 286, no. 1, pp. 79-84. ISSN 0926-860X.

GARRIDO-PEDROSA, A. M., et al. Structure and Properties of Bifunctional Catalysts Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide obtained by Polymeric Precursor Method. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 342, no. 1-2, pp. 56-62. ISSN 0926-860X.

GASSER-RAMIREZ, J. L., et al. A Simple Synthesis of Catalytically Active, High Surface Area Ceria Aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, vol. 354, no. 52-54, pp. 5509-5514. ISSN 0022-3093.

GAUR, A., et al. Landfill Gas (LFG) Processing Via Adsorption and Alkanolamine Absorption. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, no. 6, pp. 635-640. ISSN 0378-3820.

GENOVEVA-ZIMICZ, M., et al. Conversion of Biogas to Synthesis Gas Over NiO/CeO₂-Sm₂O₃ Catalysts. *Fuel*, 2015, vol. 149, pp. 95-99. ISSN 0016-2361.

GERMAN, E. D., et al. Hydrogen Interactions with a Pd₄ Cluster: Triplet and Singlet States and Transition Probability. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, vol. 105, no. 50, pp. 11312-11326.

GOLDBERG, E. D. Halogenated Hydrocarbons - Past, Present and Near-Future Problems. *Science of the Total Environment*, 1991, vol. 100, pp. 17-28. ISSN 0048-9697.

GOLUBINA, E. V., et al. Modification of the Supported Hydrodechlorination Palladium Catalysts Surface during of Carbon Tetrachloride. *Applied Catalysis A: General*, 2003, vol. 241, no. 1-2, pp. 123-132. ISSN 0926-860X.

GÓMEZ-SAINERO, L. M. *Estudio De La Hidrodecoloración De Tetracloruro De Carbono Para La Obtención De Cloroformo En Fase Líquida Con Catalizadores De Paladio Sobre Carbón*, 1997.

GÓMEZ-SAINERO, L. M., et al. Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride to Chloroform in the Liquid Phase with Metal-Supported Catalysts. Effect of the Catalyst Components. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, vol. 39, no. 8, pp. 2849-2854. ISSN 0888-5885.

GÓMEZ-SAINERO, L. M., et al. Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃ on Pd/carbon Catalysts:

Nature and Role of Pd Active Species. *Journal of Catalysis*, 2002, vol. 209, no. 2, pp. 279-288. ISSN 0021-9517.

GÓMEZ-SAINERO, L.M., et al. Investigation of Sm_2O_3 - CeO_2 -Supported Palladium Catalysts for the Reforming of Methanol: The Role of the Support. *Applied Catalysis A: General*, 2005, vol. 294, no. 2, pp. 177-187. ISSN 0926-860X.

GÓMEZ-SAINERO, L. M., et al. Steam Reforming of Methanol with Sm_2O_3 - CeO_2 -Supported Palladium Catalysts: Influence of the Thermal Treatments of Catalyst and Support. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 48, no. 18, pp. 8364-8372. ISSN 0888-5885.

GONZÁLEZ, C. A., et al. Catalytic Hydrodechlorination of Dichloromethane in the Presence of Traces of Chloroform and Tetrachloroethylene. *Catalysis Today*, 2008, vol. 133, pp. 520-525. ISSN 0920-5861.

GONZÁLEZ, C. A., et al. Hydrodechlorination of Light Organochlorinated Compounds and their Mixtures Over Pd/ TiO_2 -Washcoated Minimonoliths. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 48, no. 6, pp. 2826-2835. ISSN 0888-5885.

HABER, J., et al. Catalytic Oxidation of CH_2Cl_2 on Sodium Doped Al_2O_3 . *Catalysis Today*, 1999, vol. 54, no. 1, pp. 47-55. ISSN 0920-5861.

HAN, Y., et al. Selective Hydrodechlorination of 1,2-Dichloroethane to Ethylene Over Pd-Ag/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Surface Reduction. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 355, pp. 183-190. ISSN 0169-4332.

HAN, Y., et al. Highly Selective Hydrodechlorination of 1,2-Dichloroethane to Ethylene Over Ag-Pd/ZrO₂ Catalysts with Trace Pd. *Applied Catalysis A: General*, 2016, vol. 519, pp. 1-6. ISSN 0926-860X.

HAY, P. J., et al. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, vol. 82, no. 1, pp. 270-283.

HAYES, W. J., et al. *Handbook of Pesticide Toxicology*. 1991.

HEYMES, F., et al. A New Efficient Absorption Liquid to Treat Exhaust Air Loaded with Toluene. *Chemical Engineering Journal*, 2006, vol. 115, no. 3, pp. 225-231. ISSN 1385-8947.

HOLMGREN, A., et al. Interactions of CO with Pt/ceria Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, vol. 22, no. 3, pp. 215-230. ISSN 0926-3373.

HOU, Y., et al. A Facile Synthesis of SmCo₅ Magnets from Core/Shell Co/Sm₂O₃ Nanoparticles. *Advanced Materials*, 2007, vol. 19, no. 20, pp. 3349-3352. ISSN 1521-4095.

HSIA. *White Paper on Methylene Chloride*. Arlington, VA., 2003.

JUJJURI, S., et al. Synthesis and Characterization of Novel Silica-Supported Pd/Yb Bimetallic Catalysts: Application in Gas-Phase Hydrodechlorination and Hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 2006, vol. 239, no. 2, pp. 486-500. ISSN 0021-9517.

JUSZCZYK, W., et al. Hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12) Over γ -Alumina Supported Palladium Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1998, vol. 166, no. 2, pp. 311-319. ISBN 0926-860X.

KARPINSKI, Z., et al. Catalytic Hydrodechlorination of 1,1-Dichlorotetrafluoroethane by Pd/ Al_2O_3 . *Journal of Catalysis*, 1996, vol. 164, no. 2, pp. 378-386. ISSN 0021-9517.

KEANE, M. A. Supported Transition Metal Catalysts for Hydrodechlorination Reactions. *Chemcatchem*, 2011, vol. 3, no. 5, pp. 800-821. ISSN 1867-3880.

KENNES, C., et al. Waste Gas Biotreatment Technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998, vol. 72, no. 4, pp. 303-319. ISSN 0268-2575.

KIM, S. Y., et al. Hydrodechlorination of Tetrachloromethane Over Supported Pt Catalysts. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1995, no. 21, pp. 2169-2170. ISSN 0022-4936.

KNAPP, C. Procesos Para La Reducción De Emisiones Gaseosas De Compuestos Organoclorados. *Programa Iberoamericano De Ciencia y Tecnología Para El Desarrollo CYTED*, 1998, pp. 61-68.

KUNTALAH, K., et al. Nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.4$) Solid Solutions: Structural Characterization Versus CO Oxidation. *RSC Advances*, 2013, vol. 3, no. 21, pp. 7953-7962.

LAGO, R. M., et al. Catalytic Decomposition of Chlorinated Organics in Air by Copper Chloride Based Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, vol. 8, no. 1, pp. 107-121. ISSN 0926-3373.

LARACHI, F., et al. Ce 3d XPS Study of Composite $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ Wet Oxidation Catalysts. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 195, no. 1-4, pp. 236-250. ISSN 0169-4332.

LEE, C., et al. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*, 1988, vol. 37, no. 2, pp. 785.

LEGAWIEC-JARZYNA, M., et al. Hydrodechlorination of Chloroalkanes on Supported Platinum Catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2006, vol. 87, no. 2, pp. 291-296. ISSN 0133-1736.

LEGAWIEC-JARZYNA, M., et al. Hydrodechlorination of CCl_4 on Pt-Au/ Al_2O_3 Catalysts. *Topics in Catalysis*, 2009, vol. 52, no. 8, pp. 1037-1043. ISSN 1022-5528.

LEMUS, J., et al. Removal of Chlorinated Organic Volatile Compounds by Gas Phase Adsorption with Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 211–212, pp. 246-254. ISSN 1385-8947.

LEWIS, N.M., et al. United-States-Environmental-Protection-Agency Site Emerging Technology Program - 1991 Update. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1991, vol. 41, no. 12, pp. 1645-1653. ISSN 1047-3289.

LI, T., et al. N-Pentane Isomerization Over Platinum-Promoted W/Zr Mixed Oxides Supported on Mesoporous Silica. *Applied Catalysis A-General*, 2004, vol. 261, no. 2, pp. 211-219. ISSN 0926-860X.

LI, X. B., et al. Mechanism of Butane Skeletal Isomerization on Sulfated Zirconia. *Journal of Catalysis*, 2005, vol. 232, no. 2, pp. 456-466. ISSN 0021-9517.

LINGAIAH, N., et al. Vapour Phase Catalytic Hydrodechlorination of Chlorobenzene Over Ni-Carbon Composite Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2000, vol. 161, no. 1-2, pp. 157-162. ISSN 1381-1169.

LIPPENS, B. C., et al. Studies on Pore Systems in Catalysts .1. the Adsorption of Nitrogen - Apparatus and Calculation. *Journal of Catalysis*, 1964, vol. 3, no. 1, pp. 32-37. ISSN 0021-9517.

LÓPEZ, E., et al. Deactivation of a Pd/Al₂O₃ Catalyst used in Hydrodechlorination Reactions: Influence of the Nature of Organochlorinated Compound and Hydrogen Chloride. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2006, vol. 62, no. 1-2, pp. 57-65. ISSN 0926-3373.

LÓPEZ, E., et al. Kinetic Study of the Gas-Phase Hydrogenation of Aromatic and Aliphatic Organochlorinated Compounds using a Pd/Al₂O₃ Catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, vol. 97, no. 1-3, pp. 281-294. ISSN 0304-3894.

LUEKING, A. D., et al. The Effect of HCl and NaOH Treatment on Structural Transformations in a Ball-Milled Anthracite After Thermal and Chemical Processing. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 11, pp. 2297-2306. ISSN 0008-6223.

MAHATA, N., et al. Gas Phase Hydrogenation of Phenol Over Supported Palladium Catalysts. *Catalysis Today*, 1999, vol. 49, no. 1-3, pp. 65-69. ISSN 0920-5861.

MALINOWSKI, A., et al. Hydrodechlorination of CH₂Cl₂ Over Pd/gamma-Al₂O₃. Correlation with the Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12). *Applied Catalysis B-Environmental*, 1998, vol. 19, no. 2, pp. L79-L86. ISSN 0926-3373.

MARTIN-MARTINEZ, M., et al. Comparison of Different Precious Metals in Activated Carbon-Supported Catalysts for the Gas-Phase Hydrodechlorination of Chloromethanes. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2013, vol. 132, pp. 256-265. ISSN 0926-3373.

MARTIN-MARTINEZ, M. *Empleo De Catalizadores Metálicos Soportados Para La Hidrodecloración De Clorometanos En Fase Gas*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, 2014.

MARTIN-MARTINEZ, M., et al. Deactivation Behavior of Pd/C and Pt/C Catalysts in the Gas-Phase Hydrodechlorination of Chloromethanes: Structure-Reactivity Relationship. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2015, vol. 162, pp. 532-543. ISSN 0926-3373.

MARTIN-MARTINEZ, M., et al. Enhanced Activity of Carbon-Supported Pd-Pt Catalysts in the Hydrodechlorination of Dichloromethane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol. 184, pp. 55-63. ISSN 0926-3373.

MESHESHA, B. T., et al. PdCu Alloy Nanoparticles on Alumina as Selective Catalysts for Trichloroethylene Hydrodechlorination to Ethylene. *Applied Catalysis A-General*, 2013, vol. 453, pp. 130-141. ISSN 0926-860X.

MICHAEL, J. V., et al. Thermal-Decomposition of Carbon-Tetrachloride. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol. 97, no. 9, pp. 1914-1919. ISSN 0022-3654.

MOC, J., et al. Activation and Adsorption of Multiple H₂ Molecules on a Pd₅ Cluster: A Density Functional Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, vol. 107, no. 24, pp. 4929-4939.

MORENO-CASTILLA, C., et al. Carbon Materials as Adsorbents for the Removal of Pollutants from the Aqueous Phase. *MRS Bulletin*, 2001, vol. 26, no. 11, pp. 890-894. ISSN 0883-7694.

MORI, T., et al. Preparation of an Alkali-Element Or Alkali-Earth-Element-Doped $\text{CeO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ System and its Operation Properties as the Electrolyte in Planar Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 1998, vol. 6, no. 3, pp. 175-179.

MORI, T., et al. Hydrodechlorination of Trichloromethane to Higher Hydrocarbons Over Pd/SiO_2 Catalyst. *Chemistry Letters*, 2001, no. 9, pp. 936-937. ISSN 0366-7022.

MORI, T., et al. Formation of Higher Hydrocarbons from Chloromethanes Via Hydrodechlorination Over Pd/SiO_2 Catalyst. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2002, vol. 45, no. 4, pp. 256-259. ISSN 1346-8804.

MORI, T., et al. Hydrodechlorination of 1,1,2-Trichloro-1,2,2-Trifluoroethane (CFC-113) Over Supported Ruthenium and Other Noble Metal Catalysts. *Catalysis Today*, 2004, vol. 88, no. 3-4, pp. 111-120. ISSN 0920-5861.

NAVARRO, R. M., et al. Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts. *Journal of Catalysis*, 2000, vol. 189, no. 1, pp. 184-194. ISBN 0021-9517.

NI, M., et al. Density Functional Study of Hydrogen Adsorption and Dissociation on Small Pd_n ($n = 1\text{--}7$) Clusters. *Journal of*

Molecular Structure: THEOCHEM, 2009, vol. 910, no. 1–3, pp. 14-19. ISSN 0166-1280.

NIETO-MARQUEZ, A., et al. Catalytic Growth of Structured Carbon from Chloro-Hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 2007, vol. 332, no. 2, pp. 237-246. ISSN 0926-860X.

NIOSH. *www.niosh.com*, 2005.

NOELKE, C. J., et al. Improved Hydrodechlorination Catalysis - Chloroform Over Platinum-Alumina with Special Treatments. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1979, vol. 18, no. 4, pp. 325-328. ISSN 0196-4321.

OMAR, S., et al. Density Functional Theory Analysis of Dichloromethane and Hydrogen Interaction with Pd Clusters: First Step to Simulate Catalytic Hydrodechlorination. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, no. 29, pp. 14180-14192. ISSN 1932-7447.

OMS. *Guidelines for Air Quality*. Geneva, Switzerland, 2000.

ORDÓÑEZ, S., et al. Hydrodechlorination of Aliphatic Organochlorinated Compounds Over Commercial Hydrogenation Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, vol. 25, no. 1, pp. 49-58. ISSN 0926-3373.

ORDÓÑEZ, S., et al. Thermogravimetric Determination of Coke Deposits on Alumina-Supported Noble Metal Catalysts used as

Hydrodechlorination Catalysts. *Thermochimica Acta*, 2001, vol. 379, no. 1-2, pp. 25-34. ISSN 0040-6031.

ORDÓÑEZ, S., et al. Hydrodechlorination of Tetrachloroethylene Over Vanadium-Modified Pt/Al₂O₃ Catalysts. *Catalysis Letters*, 2001a, vol. 72, no. 3-4, pp. 177-182. ISSN 1011-372X.

ORDÓÑEZ, S., et al. Characterisation of the Deactivation of Platinum and Palladium Supported on Activated Carbon used as Hydrodechlorination Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001b, vol. 31, no. 2, pp. 113-122. ISSN 0926-3373.

ORDÓÑEZ, S., et al. Catalytic Hydrodechlorination of Chlorinated Olefins Over a Pd/Al₂O₃ Catalyst: Kinetics and Inhibition Phenomena. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, vol. 41, no. 3, pp. 505-511. ISSN 0888-5885.

ORDÓÑEZ, S., et al. Hydrodechlorination of Tetrachloroethene Over Pd/Al₂O₃: Influence of Process Conditions on Catalyst Performance and Stability. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2003, vol. 40, no. 2, pp. 119-130. ISSN 0926-3373.

ORDÓÑEZ, S., et al. Carbon Nanofibre-Supported Palladium Catalysts as Model Hydrodechlorination Catalysts. *Journal of Catalysis*, 2010, vol. 272, no. 1, pp. 158-168. ISSN 0021-9517.

OSHA. *Methylene Chloride*. General Industry, 1999.

OTSUKA, K., et al. High Catalytic Activity of Sm_2O_3 for Oxidative Coupling of Methane into Ethane and Ethylene. *Chemistry Letters*, 1987, vol. 16, no. 3, pp. 483-484.

OZTURK, B., et al. Absorptive Removal of Volatile Organic Compounds from Flue Gas Streams. *Process Safety and Environmental Protection*, 2006, vol. 84, no. 5, pp. 391-398. ISSN 0957-5820.

PARK, C., et al. Carbon-Chlorine and Carbon-Bromine Bond Cleavage in the Catalytic Hydrodehalogenation of Halogenated Aromatics. *Journal of Catalysis*, 2002, vol. 211, no. 2, pp. 451-463. ISSN 0021-9517.

PATIL, M. K., et al. Zirconia-Based Solid Acids: Green and Heterogeneous Catalysts for Organic Synthesis. *Current Organic Chemistry*, 2011, vol. 15, no. 23, pp. 3961-3985. ISSN 1385-2728.

PERSSON, K., et al. Catalytic Combustion of Methane Over Bimetallic Pd-Pt Catalysts: The Influence of Support Materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 66, no. 3-4, pp. 175-185. ISSN 0926-3373.

POLYCHRONOPOULOU, K., et al. Rapid Microwave Assisted Sol-Gel Synthesis of CeO_2 and $\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_2$ Nanoparticle Catalysts for CO Oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016 (In press) ISSN 1381-1169.

PRASAD, P. S. S., et al. Microwave Irradiation: An Effective Method for the Preparation of Low Dispersed Pd/Al₂O₃ Catalysts used in the Hydrodechlorination of CCl₂F₂ to CH₂F₂. *Catalysis Letters*, 2000, vol. 66, no. 4, pp. 201-204. ISSN 1011-372X.

PRATI, L., et al. Reductive Catalytic Dehalogenation of Light Chlorocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, vol. 23, no. 2-3, pp. 135-142. ISSN 0926-3373.

RADOVIC, L. R., et al. Carbon Materials in Catalysis. *Chemistry and Physics of Carbon*, 1997, vol. 25, pp. 243-358. ISSN 0069-3138; 0-8247-9368-4.

RAMOS, A. L. D., et al. Characterization of Carbon Supported Palladium Catalysts: Inference of Electronic and Particle Size Effects using Reaction Probes. *Applied Catalysis A: General*, 2004, vol. 277, no. 1-2, pp. 71-81. ISSN 0926-860X.

REBOLLAR-PEREZ, G., et al. Applications of Vapour Permeation: Treatment of Anthropogenic Volatile Organic Compounds. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2010, vol. 9, no. 1, pp. 67-77.

REY, A., et al. Selectivity of Hydrogen Peroxide Decomposition Towards Hydroxyl Radicals in Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) Over Fe/AC Catalysts. *Water Science and Technology*, 2010, vol. 61, no. 11, pp. 2769-2778. ISSN 0273-1223.

REZGUI, S., et al. N-Pentane Isomerization and Disproportionation Catalyzed by Promoted and Unpromoted

Sulfated Zirconia. *Catalysis Letters*, 1998, vol. 51, no. 3-4, pp. 229-234. ISSN 1011-372X.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis. *Carbon*, 1998, vol. 36, no. 3, pp. 159-175. ISSN 0008-6223.

ROJAS, H. A., et al. Inversión De Sacarosa Sobre Zirconia Sulfatada $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ y Oxido De Niobio $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Ingeniería y Competitividad*, 2012, vol. 14, no. 1.

SAKTHIVEL, A., et al. Vapour Phase Tertiary Butylation of Phenol Over Sulfated Zirconia Catalyst. *Catalysis Letters*, 2001, vol. 72, no. 3-4, pp. 225-228. ISSN 1011-372X.

SANZ, O., et al. VOCs Combustion Catalysed by Platinum Supported on Manganese Octahedral Molecular Sieves. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, vol. 110, no. 0, pp. 231-237. ISSN 0926-3373.

SIMONOV, P. A., et al. Influence of an Interaction of PdCl_2 with Carbon Support on State and Catalytic Properties of Pd/C Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1995, vol. 91, pp. 977-987. ISBN 0-444-82078-7.

SING, K. S. W. Reporting Physisorption Data for gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 1985, vol. 57, no. 4, pp. 603-619.

SING, K. S. W., et al. Adsorption, Surface Area and Porosity. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1982.

SOHN, H., et al. Hydrodechlorination of Trichloroethylene Over Pd Supported on Swellable Organically-Modified Silica (SOMS). *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, vol. 203, pp. 641-653. ISSN 0926-3373.

SOMBOONTHANAKIJ, S., et al. Characteristics and Catalytic Properties of Pd/SiO₂ Synthesized by One-Step Flame Spray Pyrolysis in Liquid-Phase Hydrogenation of 1-Heptyne. *Catalysis Letters*, 2007, vol. 119, no. 3-4, pp. 346-352. ISSN 1011-372X.

SONE, H., et al. Affinity-Based Elimination of Aromatic VOCs by Highly Crystalline Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Talanta*, 2008, vol. 74, no. 5, pp. 1265-1270. ISSN 0039-9140.

STOECKLI, H. F. Microporous Carbons and their Characterization - the Present State-of-the-Art. *Carbon*, 1990, vol. 28, no. 1, pp. 1-6. ISSN 0008-6223.

SURPRENANT, N., et al. Halogenated-Organic Containing Wastes: Treatment Technologies. *Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ.1988.407*, 1988.

SUZUKI, C., et al. The Electronic Structure of Rare-Earth Oxides in the Creation of the Core Hole. *Chemical Physics*, 2000, vol. 253, no. 1, pp. 27-40. ISSN 0301-0104.

TANABE, K., et al. Acid-Base Bifunctional Catalysis by ZrO_2 and its Mixed Oxides. *Catalysis Today*, 1994, vol. 20, no. 2, pp. 185-198. ISSN 0920-5861.

TANCREDE, M., et al. The Carcinogenic Risk of some Organic Vapors Indoors - a Theoretical Survey. *Atmospheric Environment*, 1987, vol. 21, no. 10, pp. 2187-2205. ISSN 1352-2310.

TSAI, J. H., et al. Adsorption Characteristics of Acetone, Chloroform and Acetonitrile on Sludge-Derived Adsorbent, Commercial Granular Activated Carbon and Activated Carbon Fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 154, no. 1-3, pp. 1183-1191. ISSN 0304-3894.

U.S. EPA. *Needs for Eleven TRI Organic Chemical Groups, Pollution Prevention Research*, 1991.

U.S. EPA. *Integrated Risk Information System*, www.epa.gov/iris, 2001.

U.S. EPA. *Integrated Risk Information System*, www.epa.gov/iris, 2011.

UNDERWOOD, R. P., et al. CO Hydrogenation Over Rhodium Supported on SiO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 and Sm_2O_3 , 1986, vol. 21, no. 1, pp. 157-168. ISBN 0166-9834.

URBANO, F. J., et al. Hydrogenolysis of Organohalogen Compounds Over Palladium Supported Catalysts. *Journal of*

Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, vol. 173, no. 1-2, pp. 329-345. ISSN 1381-1169.

URTIAGA, A., et al. Pervaporative Dehydration of Industrial Solvents using a Zeolite NaA Commercial Membrane. *Separation and Purification Technology*, 2003, vol. 32, no. 1-3, pp. 207-213. ISSN 1383-5866.

VELÁZQUEZ, J. C., et al. High Activity and Regenerability of a palladium-gold Catalyst for Chloroform Degradation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, vol. 91, no. 10, pp. 2590-2596.

WANG, Y., et al. Density Functional Study of Multiple H₂ Adsorption and Activation on a Pd₆ Cluster. *Chemical Physics Letters*, 2003, vol. 376, no. 1-2, pp. 96-102. ISSN 0009-2614.

WEISS, A. H., et al. Hydrodechlorination Kinetics and Reaction Mechanisms. *Journal of Catalysis*, 1966, vol. 6, no. 2, pp. 167-&. ISSN 0021-9517.

WONG, M. S. Short Story about Chloroform Hydrodechlorination using PdAu Catalysts. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2012, vol. 243. ISSN 0065-7727.

YAHIRO, H., et al. Oxygen Ion Conductivity of the Ceria Samarium Oxide System with Fluorite Structure. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1988, vol. 18, no. 4, pp. 527-531. ISSN 0021-891X.

YEE, A., et al. A Study of Ethanol Reactions Over Pt/CeO₂ by Temperature-Programmed Desorption and in Situ FT-IR Spectroscopy: Evidence of Benzene Formation. *Journal of Catalysis*, 2000, vol. 191, no. 1, pp. 30-45. ISSN 0021-9517.

YORI, J. C., et al. New Formulations of Oxoanion Promoted Zirconia Catalysts for the Upgrade of Heavy Paraffinic Cuts. *Catalysis Today*, 2008, vol. 133–135, pp. 339-343. ISSN 0920-5861.

YUAN, G., et al. Silica- and Titania-Supported Ni-Au: Application in Catalytic Hydrodechlorination. *Journal of Catalysis*, 2007, vol. 247, no. 2, pp. 256-268. ISSN 0021-9517.

ZHANG, L., et al. Highly Efficient Ru/Sm₂O₃-CeO₂ Catalyst for Ammonia Synthesis. *Catalysis Communications*, 2011, vol. 15, no. 1, pp. 23-26. ISSN 1566-7367.

ZHANG, Z. C., et al. Genesis of Durable Catalyst for Selective Hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃. *Applied Catalysis A: General*, 1998, vol. 174, no. 1-2, pp. 33-39. ISSN 0926-860X.

ZHAO, J., et al. Structural Evolution in the Graphitization Process of Activated Carbon by High-Pressure Sintering. *Carbon*, 2009, vol. 47, no. 3, pp. 744-751. ISSN 0008-6223.

ANEXO I

NOMENCLATURA

ANEXO I: NOMENCLATURA

<u>Abreviatura</u>	<u>Significado</u>
ATSDR	Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades (<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>)
CA	Carbón activo
CAT	Catalizador
CE	Carbón activo comercial <i>Erkimia</i>
CM	Carbón activo comercial <i>Merck</i>
CM	Clorometano
COV	Compuestos orgánicos volátiles
C2+	Hidrocarburos de 2 o más átomos de carbono

D	Dispersión
DCE	Dicloroetileno
DCM	Diclorometano
DFT	Análisis teórico de la densidad funcional (<i>Density Functional Theory Analysis</i>)
DRX	Difracción de rayos X de policristal
EPA	Agencia de protección ambiental. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Environmental Protection Agency</i>)
IARC	Agencia internacional para la investigación del cáncer. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Inductive Couple Plasma Mass Spectrometry</i>)
IRIS	Sistema Integrado de Información de Riesgos (<i>Integrated Risk Information System</i>)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MCM	Monoclorometano

NIOSH	Instituto nacional de la seguridad ocupacional y de la salud. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>The National Institute for Occupational Safety and Health</i>)
OMS	Organización Mundial de la Salud
OSHA	Administración de la salud y seguridad ocupacional. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Occupational Safety and Health Administration</i>)
S	Selectividad
SZ	Zirconia sulfatada ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$)
TCE	Tricloroetileno
TCM	Triclorometano/Cloroformo
TEM	Microscopía electrónica de transmisión. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TOF	Actividad intrínseca (<i>turnover frequency</i>)
TPR	Reducción a temperatura programada. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Temperature Programmed Reduction</i>)
TTCE	Tetracloroetileno
TTCM	Tetraclorometano/Tetracloruro de carbono
X	Conversión

XPS	Espectroscopía electrónica de rayos X. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
-----	---

ANEXO II

TABLAS Y FIGURAS

ANEXO II: TABLAS Y FIGURAS

All.1. Listado de Tablas

TABLA 2-1. LISTA DE MATERIALES EMPLEADOS EN ESTA TESIS	2-57
TABLA 2-2. NOMENCLATURA DE LOS CATALIZADORES UTILIZADOS	2-58
TABLA 2-3. FICHA TÉCNICA DEL CARBÓN ACTIVO MERCK	2-59
TABLA 2-4. FICHA TÉCNICA DEL CARBÓN ACTIVO ERKIMIA	2-60
TABLA 2-5. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS	2-64
TABLA 2-6. PROGRAMA DE CALENTAMIENTO DE LA COLUMNA CROMATOGRÁFICA	2-77
TABLA 3-1. SUPERFICIE ESPECÍFICA DE LOS CATALIZADORES REDUCIDOS A DISTINTAS TEMPERATURAS	3-87
TABLA 3-2. CONTENIDO METÁLICO DE LOS CATALIZADORES FRESCOS Y REDUCIDOS A 450 °C (ICP-MS).....	3-88
TABLA 3-3. DISPERSIÓN METÁLICA DE LOS CATALIZADORES REDUCIDOS A DISTINTAS TEMPERTURAS (QUIMISORCIÓN DE CO).....	3-89

Desarrollo de catalizadores de metales preciosos soportados para la hidrodecloración en fase gas de clorometanos y sus mezclas

TABLA 3-4. VALORES DE LOS TAMAÑOS MEDIOS DE PARTÍCULA Y LAS DISPERSIONES DE LOS CATALIZADORES REDUCIDOS A 250 Y 450 °C.....	3-91
TABLA 3-5. CONTENIDO METÁLICO EN SUPERFICIE Y DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES ATÓMICAS DE LOS CATALIZADORES REDUCIDOS A DISTINTAS TEMPERATURAS (XPS).....	3-98
TABLA 3-6. CONDICIONES DE OPERACIÓN EMPLEADAS EN LA HDC DE DCM CON CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVO (Pt/CE, Pd/CE, Rh/CE Y Ru/CE)	3-102
TABLA 3-7. SELECTIVIDADES A LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR Pt/CE REDUCIDO A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	3-106
TABLA 3-8. SELECTIVIDADES A LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR Pd/CE REDUCIDO A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	3-111
TABLA 3-9. SELECTIVIDADES A LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR Rh/CE REDUCIDO A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	3-115
TABLA 3-10. SELECTIVIDADES A LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR Ru/CE REDUCIDO A DIFERENTES TEMPERATURAS (T_{REAC} = TEMPERATURA REACCIÓN; T_{RED} = TEMPERATURA REDUCCIÓN)	3-119
TABLA 4-1. CONTENIDO EN PESO NOMINAL Y EN SUPERFICIE (XPS) DE Pd Y Pt Y PROPORCIÓN DE ESPECIES DE Pt DE LOS CATALIZADORES REDUCIDOS	4-130
TABLA 4-2. CONDICIONES DE OPERACIÓN EMPLEADAS EN LA HDC DE CLOROMETANOS CON CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE ZIRCONIA SULFATADA (Pd/SZ, Pt-Pd/SZ Y Pt/SZ)	4-138
TABLA 5-1. CONTENIDO METÁLICO (ICP-MS) Y ESTRUCTURA POROSA DE LOS CATALIZADORES DE Pt/CM Y EL SOPORTE	5-153
TABLA 5-2. CONTENIDO METÁLICO EN SUPERFICIE (XPS) Y GLOBAL (ICP-MS) Y DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES DE Pt Y CONTENIDO EN CLORO EN SUPERFICIE (XPS) DE LOS CATALIZADORES DE Pt/CM.....	5-156
TABLA 5-3. VALORES DE DISPERSIÓN Y TAMAÑOS MEDIOS DE PARTÍCULA DE Pt DE LOS CATALIZADORES DE Pt/CM MEDIANTE QUIMISORCIÓN DE CO	5-158
TABLA 5-4. VALORES DE DISPERSIÓN Y TAMAÑOS MEDIOS DE PARTÍCULA DE Pt DE LOS CATALIZADORES DE Pt/CM MEDIANTE HR-TEM	5-160

TABLA 5-5. CONDICIONES DE OPERACIÓN EMPLEADAS EN LA HDC DE MEZCLAS DE DCM Y TCM CON CATALIZADORES Pt/CM.....	5-165
TABLA 5-6. CONVERSIONES DE DCM Y TCM Y SELECTIVIDADES A METANO Y MCM CORRESPONDIENTES A LOS EXPERIMENTOS DE LA FIGURA 3-5 (A LAS 16 H DE REACCIÓN) 5-	170
TABLA 5-7. EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR H_2/CM EN LA CONVERSIÓN INICIAL DE DCM Y TCM Y SELECTIVIDAD A METANO EN LA HDC DE LA MEZCLA EQUIMOLAR DE DCM-TCM CON EL CATALIZADOR Pt/CM(2,0) ($Co = 1000$ PPMV)	5-173
TABLA 5-8. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN EN LAS SELECTIVIDADES HACIA LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	5-178
TABLA 5-9. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL TOTAL SOBRE LA DECLORACIÓN DE LA MEZCLA DCM-TCM CON Pt/CM(1,0) ATENDIENDO A LA FIGURA 5-13	5-181
TABLA 5-10. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL EN LAS SELECTIVIDADES (FIGURA 5-13) ...5-	182
TABLA 5-11. CONDICIONES DE OPERACIÓN EMPLEADAS EN LA HDC DE MEZCLAS DE LOS CUATRO CM'S CON EL CATALIZADOR Pt/CM(1,0)	5-183
TABLA 5-12. CONCENTRACIONES A LA SALIDA Y PORCENTAJE DE DECLORACIÓN GLOBAL EN LA HDC DE LAS MEZCLAS EQUIMOLARES DE LOS CUATRO CM'S EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1,2\text{ kg}\cdot\text{H}\cdot\text{MOL}^{-1}$)	5-184
TABLA 5-13. CONCENTRACIONES A LA SALIDA Y PORCENTAJE DE DECLORACIÓN GLOBAL EN LA HDC DE LA MEZCLA EQUIMOLAR DE 4000 PPMV DE LOS CUATRO CM'S EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA ($0,4\text{ kg}\cdot\text{H}\cdot\text{MOL}^{-1}$)	5-185
TABLA 6-1. SUPERFICIE ESPECÍFICA DEL SOPORTE Y DE LOS CATALIZADORES FRESCOS Y REDUCIDOS	6-191
TABLA 6-2. DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS EN SUPERFICIE (XPS) DE LOS CATALIZADORES CALCINADOS Y REDUCIDOS.....	6-195
TABLA 6-3. VALORES DE DISPERSIÓN Y TAMAÑOS MEDIOS DE PARTÍCULA DE LOS CATALIZADORES Pd/Ce-Sm Y Rh/Ce-Sm MEDIANTE HR-TEM (F Y R: FRESCO Y REDUCIDO; U: USADO EN HDC DE TCM)	6-200

Desarrollo de catalizadores de metales preciosos soportados para la hidrodechloración en fase gas de clorometanos y sus mezclas

TABLA 6-4. CONDICIONES DE OPERACIÓN EMPLEADAS EN LA HDC DE DCM Y TCM CON

CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (Pt/Ce-Sm, Pd/Ce-Sm, Rh/Ce-Sm Y Ru/Ce-Sm) 6-201

TABLA 6-5. ENTALPÍAS DE ADSORCIÓN DISOCIATIVA DE DCM, TCM E HIDRÓGENO EN LOS

TRIPLETES Pt_6 , Pd_6 , Rh_6 Y Ru_6 (OMAR ET AL. 2011; MARTIN-MARTINEZ ET AL. 2015; AREVALO-BASTANTE ET AL. EN PREPARACIÓN) 6-202

All.2. Listado de Figuras

FIGURA 1-1. TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE CORRIENTES GASEOSAS CONTAMINADAS

CON COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS 1-30

FIGURA 1-2. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA ESTRUCTURA (A) Y DE UN GRÁNULO (B) DE

CARBÓN ACTIVO (RODRÍGUEZ-REINOSO 1998) 1-36

FIGURA 1-3. ACTIVACIÓN DE LOS CARBONES 1-36

FIGURA 2-1. ESQUEMA DEL EQUIPO DE REACCIÓN 2-73

FIGURA 2-2. ESQUEMA DEL PANEL DE CONTROL DE REACCIÓN DEL SOFTWARE PROCESSA (PID

ENG & TECH) 2-74

FIGURA 3-1. MICROGRAFÍAS TEM DE LOS CATALIZADORES REDUCIDOS A 450 °C: A) Pt/Ce; B)

Pd/Ce; C) Rh/Ce Y D) Ru/Ce 3-92

FIGURA 3-2. ESPECTROS XPS DEL ORBITAL 4F DEL PT DEL CATALIZADOR Pt/Ce REDUCIDO A

DIFERENTES TEMPERATURAS (ÁLVAREZ MONTERO, 2012) 3-95

FIGURA 3-3. ESPECTROS XPS DEL ORBITAL 3D DEL Pd DEL CATALIZADOR Pd/Ce REDUCIDO A

DIFERENTES TEMPERATURAS 3-96

FIGURA 3-4. ESPECTROS XPS DEL ORBITAL 3D DEL Rh DEL CATALIZADOR Rh/Ce REDUCIDO A

DIFERENTES TEMPERATURAS 3-97

FIGURA 3-5. DIFRACTOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES REDUCIDOS A DIFERENTES

TEMPERATURAS Y ZOOM DE LA ZONA DE 30-50° (DERECHA): (*) CLORUROS METÁLICOS;

(o) Pd 3-101

FIGURA 3-6. CONVERSIÓN DE DCM CON LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DEL Pt/CE A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (Δ) Y 250 °C (●)	3-103
FIGURA 3-7. DISPERSIÓN (□, DETERMINADA POR QUIMISORCIÓN DE CO), RELACIÓN Pt^0/Pt^{N+} (Δ) Y TOF (●) DEL Pt/CE EN LA HDC DE DCM (T = 0,6 KG·H·MOL ⁻¹ Y T = 150 °C)	3-104
FIGURA 3-8. GRADO DE DECLORACIÓN Y SELECTIVIDADES CON LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DEL Pt/CE A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (Δ) Y 250 °C (●)	3-107
FIGURA 3-9. CONVERSIÓN DE DCM CON LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DEL Pd/CE A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (Δ) Y 250 °C (●)	3-108
FIGURA 3-10. DISPERSIÓN (□, DETERMINADA POR QUIMISORCIÓN DE CO), RELACIÓN Pd^0/Pd^{N+} (Δ) Y TOF (●) DEL Pd/CE EN LA HDC DE DCM (T = 0,6 KG·H·MOL ⁻¹ Y T = 150 °C)	3-109
FIGURA 3-11. GRADO DE DECLORACIÓN Y SELECTIVIDADES CON LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DEL Pd/CE A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (Δ) Y 250 °C (●)	3-112
FIGURA 3-12. CONVERSIÓN DE DCM CON LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DEL Rh/CE A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (Δ) Y 250 °C (●)	3-113
FIGURA 3-13. DISPERSIÓN (□, DETERMINADA POR QUIMISORCIÓN DE CO), RELACIÓN Rh^0/Rh^{N+} (Δ) Y TOF (●) DEL Rh/CE EN LA HDC DE DCM (T = 0,6 KG·H·MOL ⁻¹ Y T = 150 °C)	3-114
FIGURA 3-14. GRADO DE DECLORACIÓN Y SELECTIVIDADES CON LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DEL Rh/CE A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (Δ) Y 250 °C (●)	3-116
FIGURA 3-15. CONVERSIÓN DE DCM CON LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DEL Ru/CE A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (Δ) Y 250 °C (●)	3-117

Desarrollo de catalizadores de metales preciosos soportados para la hidrodecloración en fase gas de clorometanos y sus mezclas

FIGURA 3-16. GRADO DE DECLORACIÓN Y SELECTIVIDADES CON LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DEL RU/CE A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN: 150 °C (■), 175 °C (○), 200 °C (▲), 225 °C (Δ) Y 250 °C (●)	3-120
FIGURA 4-1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE SZ	4-127
FIGURA 4-2. PERFILES TPR DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE SZ	4-128
FIGURA 4-3. ESPECTRO XPS DE LA DECONVOLUCIÓN DEL PT 4F DEL CATALIZADOR REDUCIDO DE PT-Pd(1:3)/SZ	4-129
FIGURA 4-4. PERFILES DRX DE LOS CATALIZADORES REDUCIDOS	4-132
FIGURA 4-5. DETALLE DE 39-41° DE LOS PERFILES DRX DE LA FIGURA 4-4	4-132
FIGURA 4-6. PERFILES DRX DEL CATALIZADOR PT-Pd(1:3)/SZ FRESCO, REDUCIDO Y USADO EN REACCIÓN DE HDC DE TCM	4-133
FIGURA 4-7. IMAGEN REPRESENTATIVA DE STEM-HAADF Y ANÁLISIS EDS DEL CATALIZADOR PT-Pd(1:1)/SZ	4-134
FIGURA 4-8. IMÁGENES DE STEM-HAADF MÁS DETALLADAS DEL CATALIZADOR PT-Pd(1:1)/SZ	4-135
FIGURA 4-9. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA DEL CATALIZADOR FRESCO PT-Pd(1:1)/SZ	4-136
FIGURA 4-10. A) IMAGEN STEM DEL CATALIZADOR DE PT-Pd(1:1)/SZ DESPUÉS DE SU USO EN REACCIÓN. B) RESOLUCIÓN ATÓMICA DE UNA NANOPARTÍCULA FCC DE 2 NM ADEMÁS DE ÁTOMOS AISLADOS	4-137
FIGURA 4-11. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA DEL CATALIZADOR USADO PT-Pd(1:1)/SZ	4-137
FIGURA 4-12. EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE DCM CON EL TIEMPO CON LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE SZ (T = 0,8 KG·H·MOL ⁻¹ ; T = 250 °C)	4-139
FIGURA 4-13. CONVERSIÓN DE DCM Y SELECTIVIDADES HACIA LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR Pd/SZ A DIFERENTES TEMPERATURAS	4-141
FIGURA 4-14. CONVERSIÓN DE DCM Y SELECTIVIDADES HACIA LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR PT-Pd(1:3)/SZ A DIFERENTES TEMPERATURAS	4-142

FIGURA 4-15. CONVERSIÓN DE DCM Y SELECTIVIDADES HACIA LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR PT-Pd(1:1)/SZ A DIFERENTES TEMPERATURAS	4-142
FIGURA 4-16. CONVERSIÓN DE DCM Y SELECTIVIDADES HACIA LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR PT-Pd(3:1)/SZ A DIFERENTES TEMPERATURAS	4-143
FIGURA 4-17. CONVERSIÓN DE DCM Y SELECTIVIDADES HACIA LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR PT/SZ A DIFERENTES TEMPERATURAS	4-143
FIGURA 4-18. EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE DCM Y LAS SELECTIVIDADES CON EL TIEMPO CON EL CATALIZADOR PT-Pd(1:3)/SZ ($T = 0,8 \text{ KG} \cdot \text{H} \cdot \text{MOL}^{-1}$; $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	4-144
FIGURA 4-19. CONVERSIÓN DE TCM Y SELECTIVIDADES HACIA LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR PT-Pd(1:3)/SZ A DIFERENTES TEMPERATURAS	4-145
FIGURA 4-20. EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE TCM Y LAS SELECTIVIDADES CON EL TIEMPO CON EL CATALIZADOR PT-Pd(1:3)/SZ ($T = 0,8 \text{ KG} \cdot \text{H} \cdot \text{MOL}^{-1}$; $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	4-147
FIGURA 5-1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS CATALIZADORES DE PT/CM Y EL SOPORTE (CARBÓN ACTIVO MERCK)	5-152
FIGURA 5-2. ESPECTROS XPS DEL ORBITAL 4F DEL PT DE LOS CATALIZADORES REDUCIDOS DE PT/CM	5-155
FIGURA 5-3. MICROGRAFÍAS TEM Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA DE LOS CATALIZADORES REDUCIDOS DE PT/CM: A-PT/CM(0,5); B-PT/CM(1,0); C- PT/CM(1,5); D-PT/CM(2,0)	5-159
FIGURA 5-4. DIFRACTOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES PT/CM FRESCOS Y REDUCIDOS Y EL SOPORTE (IZQUIERDA) Y ZOOM DE LA ZONA DE $35\text{-}55^{\circ}$	5-161
FIGURA 5-5. EVOLUCIÓN CON EL TIEMPO DE LA CONVERSIÓN DE DCM Y TCM Y LA DECLORACIÓN GLOBAL CON EL CATALIZADOR PT-Pd(1:3)/SZ EN LA MEZCLA EQUIMOLAR DCM-TCM ($T =$ $1,2 \text{ KG} \cdot \text{H} \cdot \text{MOL}^{-1}$; $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	5-163
FIGURA 5-6. EVOLUCIÓN CON EL TIEMPO DE LA CONVERSIÓN DE DCM Y TCM Y LA DECLORACIÓN GLOBAL CON EL CATALIZADOR PT/CM(0,5) EN LA MEZCLA EQUIMOLAR DCM-TCM ($T =$ $1,2 \text{ KG} \cdot \text{H} \cdot \text{MOL}^{-1}$; $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	5-163
FIGURA 5-7. CONVERSIÓN DE DCM Y TCM, DECLORACIÓN GLOBAL Y SELECTIVIDAD A METANO EN LA HDC DE DISTINTAS PROPORCIONES DE MEZCLA DCM-TCM CON EL CATALIZADOR PT/CM(1,0) ($\text{Co} = 1000 \text{ PPMV}$)	5-166

Desarrollo de catalizadores de metales preciosos soportados para la hidrodecloración en fase gas de clorometanos y sus mezclas

FIGURA 5-8. EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE DCM CON EL TIEMPO EN LA HDC DE LA MEZCLA EQUIMOLAR DCM-TCM ($\text{Co} = 1000 \text{ PPMV}$; $\text{H}_2/\text{CM} = 100$; $T = 1,2 \text{ KG}\cdot\text{H}\cdot\text{MOL}^{-1}$; $X_{\text{TCM}} = 100\%$)	5-168
FIGURA 5-9. VALORES DE TURNOVER FREQUENCY (TOF), TAMAÑOS DE PARTÍCULA DE PT Y RELACIÓN $\text{Pt}^0/\text{Pt}^{\text{N+}}$ DE LOS CATALIZADORES PT/CM REDUCIDOS	5-171
FIGURA 5-10. EFECTO DEL TIEMPO ESPACIAL EN LA CONVERSIÓN DE DCM Y TCM, LA DECLORACIÓN GLOBAL Y LA SELECTIVIDAD A METANO EN LA HDC DE LA MEZCLA EQUIMOLAR DCM-TCM CON EL CATALIZADOR PT/CM(2,0) ($\text{Co} = 1000 \text{ PPMV}$; $\text{H}_2/\text{CM} = 25$).....	5-174
FIGURA 5-11. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN EN LA CONVERSIÓN DE TCM Y SELECTIVIDAD A LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN EN LA HDC DE LA MEZCLA EQUIMOLAR DCM-TCM CON EL CATALIZADOR PT/CM(0,5) ($\text{Co} = 1000 \text{ PPMV}$; $\text{H}_2/\text{CM} = 10$; $T = 0,4 \text{ KG}\cdot\text{H}\cdot\text{MOL}^{-1}$).....	5-176
FIGURA 5-12. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN EN LA CONVERSIÓN DE DCM Y TCM EN LA HDC DE LA MEZCLA EQUIMOLAR DCM-TCM CON EL CATALIZADOR PT/CM(1,0) ($\text{Co} = 1000 \text{ PPMV}$; $\text{H}_2/\text{CM} = 100$; $T = 1,2 \text{ KG}\cdot\text{H}\cdot\text{MOL}^{-1}$)	5-178
FIGURA 5-13. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL (Co) EN LA CONVERSIÓN EN LA HDC DE MEZCLAS EQUIMOLARES DCM-TCM ($\text{H}_2/\text{CM} = 100$; $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; $T = 1,2 \text{ KG}\cdot\text{H}\cdot\text{MOL}^{-1}$)5-	180
FIGURA 6-1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$	6-190
FIGURA 6-2. PERFILES TPR DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$	6-192
FIGURA 6-3. ESPECTROS XPS DEL Ce 3D Y Sm 3D DEL SOPORTE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ DE LOS CATALIZADORES	6-194
FIGURA 6-4. IMÁGENES TEM DEL Pd/Ce-SM REDUCIDO	6-197
FIGURA 6-5. IMÁGENES TEM DEL Pd/Ce-SM USADO EN LA HDC DEL TCM ($T = 0,4 \text{ KG}\cdot\text{H}\cdot\text{MOL}^{-1}$ Y 250°C)	6-197
FIGURA 6-6. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS DE PALADIO EN EL CATALIZADOR Pd/Ce-SM REDUCIDO (A) Y USADO (B)	6-198
FIGURA 6-7. IMÁGENES TEM DEL Rh/Ce-SM REDUCIDO	6-199

FIGURA 6-8. IMÁGENES TEM DEL RH/CE-SM USADO EN LA HDC DEL TCM ($T = 0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y 250°C).....	6-199
FIGURA 6-9. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS DE RODIO EN EL CATALIZADOR RH/CE-SM REDUCIDO (A) Y USADO (B).....	6-199
FIGURA 6-10. EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE DCM CON EL TIEMPO CON LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ($T = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250^\circ\text{C}$).....	6-203
FIGURA 6-11. COMPARACIÓN DE CONVERSIÓN INICIAL Y DECLORACIÓN GLOBAL CON LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ Y CA EN LA HDC DE DCM ($T = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250^\circ\text{C}$)	6-205
FIGURA 6-12. SELECTIVIDADES HACIA PRODUCTOS EN LA HDC DE DCM CON LOS CATALIZADORES PT/CE-SM, PD/CE-SM, RH/CE-SM Y RU/CE-SM ($1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, 250°C)	6-207
FIGURA 6-13. COMPARACIÓN DE SELECTIVIDADES CON LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ Y CA EN ISO-CONVERSIÓN DE DCM POR FASE ACTIVA	6-208
FIGURA 6-14. EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE TCM CON EL TIEMPO A 250°C Y $T = 0,4 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PT/CE-SM Y PD/CE-SM), $T = 0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ (RH/CE-SM) Y $T = 1,73 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ (RU/CE-SM).....	6-209
FIGURA 6-15. COMPARACIÓN DE CONVERSIÓN INICIAL Y DECLORACIÓN GLOBAL CON LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ Y CA EN LA HDC DE TCM ($T = 0,4 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250^\circ\text{C}$)	6-211
FIGURA 6-16. SELECTIVIDADES HACIA PRODUCTOS EN LA HDC DE TCM CON LOS CATALIZADORES PT/CE-SM Y PD/CE-SM ($0,4 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$), RH/CE-SM ($0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$) Y RU/CE-SM ($1,73 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$) A 250°C	6-213
FIGURA 6-17. COMPARACIÓN DE SELECTIVIDADES CON LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ Y CA EN ISO-CONVERSIÓN DE TCM POR FASE ACTIVA	6-214
FIGURA 6-18. EVOLUCIÓN DE LA DECLORACIÓN Y SELECTIVIDADES CON EL TIEMPO A 250°C Y $T = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ CON EL CATALIZADOR PD/CE-SM	6-215

ANEXO III

DIFUSIÓN DE RESULTADOS

ANEXO III: DIFUSIÓN DE RESULTADOS

AIII.1. Contribuciones a congresos

1. AUTOR/ES: *M.A. Alvarez-Montero, A. Arevalo-Bastante, L.M. Gómez-Sainero, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: Influence of the operating conditions in the hydrodechlorination of dichloromethane with a Pt/C catalyst.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PONENCIA.

CONGRESO: 1st International Congress on Chemical Engineering (ICCE-1).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Sevilla (ESPAÑA).

FECHA: 24-27 de Junio de 2012.

2. AUTOR/ES: *M. Martin-Martinez, M.A. Alvarez-Montero, A. Arevalo-Bastante, L.M. Gómez-Sainero, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: **Kinetics of chloromethanes hydrodechlorination with carbon-supported metallic catalysts.**

ENTIDAD ORGANIZADORA: European Federation of Chemical Engineers (EFCE).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con POSTER.

CONGRESO: 9th European Congress on Chemical Engineering (ECCE-9).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: La Haya (PAÍSES BAJOS).

FECHA: 21-25 de Abril de 2013.

3. AUTOR/ES: *M. Martin-Martinez, M.A. Alvarez-Montero, A. Arevalo-Bastante, L.M. Gómez-Sainero, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: **Estudio cinético de la hidrodecloración de clorometanos con catalizadores metálicos soportados sobre carbón activo.**

ENTIDAD ORGANIZADORA: Sociedad Española de Catálisis (SECAT).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PONENCIA.

CONGRESO: SECAT¹³ – Catalizadores y reactores estructurados.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Sevilla (ESPAÑA).

FECHA: 26-28 de Junio de 2013.

4. AUTOR/ES: *A. Arevalo-Bastante, M. Martin-Martinez, M.A. Alvarez-Montero, J. Bedia, L.M. Gómez-Sainero, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: Efecto de la temperatura de reducción del catalizador en la hidrodecloración en fase gas de diclorometano con catalizadores metálicos soportados sobre carbón activo.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Sociedad Española de Catálisis (SECAT).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PÓSTER.

CONGRESO: SECAT'13 – Catalizadores y reactores estructurados.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Sevilla (ESPAÑA).

FECHA: 26-28 de Junio de 2013.

5. AUTOR/ES: *A. Arevalo-Bastante, M.A. Alvarez-Montero, J. Bedia, L.M. Gómez-Sainero, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: Hidrodecloración de mezclas de diclorometano y cloroformo en fase gas con catalizadores de Pt/CA.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Grupo Español del Carbón (GEC).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PONENCIA.

CONGRESO: XII Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC-XII).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Madrid (ESPAÑA).

FECHA: 20-23 de Octubre de 2013.

6. AUTOR/ES: *A. Arevalo-Bastante, M.A. Alvarez-Montero, J. Bedia, L.M. Gómez-Sainero, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: ***Hidrodechloración en fase gas de mezclas de diclorometano y cloroformo usando un catalizador de platino soportado sobre carbón activo.***

ENTIDAD ORGANIZADORA: Sociedad Española de Catálisis (SECAT).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PÓSTER.

CONGRESO: I Encuentro de Jóvenes Investigadores (SECAT¹⁴).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Málaga (ESPAÑA).

FECHA: 22-24 de Junio de 2014.

7. AUTOR/ES: *M. Martin-Martinez, A. Arevalo-Bastante, L.M. Gómez-Sainero, R.T. Baker, S. Eser, J.J Rodriguez.*

TÍTULO: **Deactivation of Pd/C in the hydrodechlorination of dichloromethane.**

ENTIDAD ORGANIZADORA: Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PONENCIA.

CONGRESO: II International Congress of Chemical Engineering of ANQUE – ICCE – BIOTEC 2014.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Madrid (ESPAÑA).

FECHA: 1-4 de Julio de 2014.

8. AUTOR/ES: *A. Arevalo-Bastante, M.A. Alvarez-Montero, J. Bedia, L.M. Gómez-Sainero, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: Gas phase hydrodechlorination of mixtures of dichloromethane and chloroform with Pt/C catalysts.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PÓSTER.

CONGRESO: II International Congress of Chemical Engineering of ANQUE – ICCE – BIOTEC 2014.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Madrid (ESPAÑA).

FECHA: 1-4 de Julio de 2014.

9. AUTOR/ES: *L.M. Gómez-Sainero, M. Martin-Martinez, M.A. Alvarez-Montero, J. Bedia, A. Arevalo-Bastante, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: Production of hydrocarbons by catalytic hydrodechlorination of chloroform.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Czech Society of Chemical Engineering (CSCH).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con Ponencia.

CONGRESO: 21st International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2014).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Praga (REPÚBLICA CHECA).

FECHA: 23-27 de Agosto de 2014.

10. AUTOR/ES: *A. Arevalo-Bastante, S. Omar, L.M. Gómez-Sainero, J. Palomar, M.A. Alvarez-Montero, J. Bedia, J.J. Rodríguez.*

TÍTULO: Estudio del mecanismo de acción de catalizadores metálicos soportados en la hidrodecloración en fase gas de diclorometano y cloroformo.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Sociedad Española de Catálisis (SECAT).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PÓSTER.

CONGRESO: SECAT¹⁵.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Barcelona (ESPAÑA).

FECHA: 13-15 de Julio de 2015.

11. AUTOR/ES: *J. Bedia, M. Bustos, J. Grau, A. Arevalo-Bastante, L.M. Gómez-Sainero, M.A. Alvarez-Montero, J.J. Rodríguez.*

TÍTULO: Efecto de la proporción Pt-Pd en la hidrodecloración de diclorometano con catalizadores bimetálicos soportados sobre zirconia sulfatada.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Real Sociedad Española de Química (RSEQ).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PÓSTER.

CONGRESO: XXXV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ-XXXV).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: La Coruña (ESPAÑA).

FECHA: 19-23 de Julio de 2015.

12. AUTOR/ES: *A. Arevalo-Bastante, S. Omar, J. Palomar, L.M. Gómez-Sainero, M.A. Alvarez-Montero, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: Study of the interaction of chloroform and hydrogen with the metallic species in precious metals supported catalysts for the hydrodechlorination of chlorofom.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Academia Rusa de Ciencias.

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con POSTER.

CONGRESO: XII European Congress on Catalysis (EUROPACAT-XII).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Kazan (RUSIA).

FECHA: 30 de Agosto al 4 de Septiembre de 2015.

13. AUTOR/ES: *A. Arevalo-Bastante, J. Bedia, L.M. Gómez-Sainero, M.A. Alvarez-Montero, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: Hidrodecloración de diclorometano con catalizadores de platino soportado sobre carbones activados obtenidos mediante activación química de lignina.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Grupo Español del Carbón (GEC).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PONENCIA.

CONGRESO: XIII Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC-XIII).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Alicante (ESPAÑA).

FECHA: 18-21 de Octubre de 2015.

14. AUTOR/ES: *A. Arevalo-Bastante, J. Bedia, M.A. Alvarez-Montero, M. Martin-Martinez, J.J. Rodriguez, L.M. Gómez-Sainero.*

TÍTULO: Hydrodechlorination of dichloromethane with platinum catalysts supported on activated carbons obtained by chemical activation of lignin.

ENTIDAD ORGANIZADORA: State College, Pennsylvania (USA).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con POSTER.

CONGRESO: The World Conference on Carbon (Carbon 2016).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Pensilvania (Estados Unidos).

FECHA: 10-15 de Julio de 2016.

15. AUTOR/ES: *J. Bedia, A. Arevalo-Bastante, J.M. Grau, L.A. Dosso, J.J. Rodríguez, A. Mayoral, I. Diaz, L.M. Gómez-Sainero.*

TÍTULO: Pd-Pt nanoparticles on sulfated zirconia in the gas-phase hydrodechlorination of chloromethanes.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Universidad de Padova (Italia).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PONENCIA.

CONGRESO: The 4th International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites (ICNN 4).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Vicenza (Italia).

FECHA: 14-17 de Septiembre de 2016.

16. AUTOR/ES: L.M. Gómez-Sainero, S. Liu, A. Arevalo-Bastante, M. Martin-Martinez, M.A. Álvarez-Montero, J.J. Rodríguez.

TÍTULO: Preparation and regeneration of palladium nanoparticles supported on activated carbon catalysts for the gas-phase hydrodechlorination of dichloromethane.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Universidad de Padova (Italia).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PONENCIA INVITADA.

CONGRESO: The 4th International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites (ICNN 4).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Vicenza (Italia).

FECHA: 14-17 de Septiembre de 2016.

17. AUTOR/ES: M. Martin-Martinez, A. Arevalo-Bastante, L.M. Gómez-Sainero, Richard T. Baker, J.J. Rodríguez.

TÍTULO: Influence of metal-support interaction in the stability of carbon supported metallic catalyst for hydrodechlorination.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Universidad de Padova (Italia).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PÓSTER.

CONGRESO: The 4th International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites (ICNN 4).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Vicenza (Italia).

FECHA: 14-17 de Septiembre de 2016.

18. AUTOR/ES: *A. Arevalo-Bastante, M. Martin-Martinez, M.A. Alvarez-Montero, J.J. Rodriguez, L.M. Gómez-Sainero.*

TÍTULO: Effect of the reduction temperature of carbon supported-metallic catalysts in the gas phase hydrodechlorination of chloromethanes.

ENTIDAD ORGANIZADORA: United Scientific Group (USG).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PONENCIA.

CONGRESO: International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (CCE 2017).

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Linthicum, Maryland (Estados Unidos).

FECHA: 22-24 de Febrero de 2017.

AIII.2 Publicaciones en revistas

1. AUTOR/ES (p.o. de firma): *M.A. Alvarez-Montero, M. Martin-Martinez, L.M. Gómez-Sainero, A. Arevalo-Bastante, J. Bedia, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: Kinetic study of the hydrodechlorination of chloromethanes with activated-carbon-supported metallic catalysts.

NOMBRE DE LA REVISTA: Industrial & Engineering Chemistry Research.

Volumen: 54 (7).

Páginas: 2023-2029.

Editorial/País de publicación: American Chemical Society/USA.

Año de publicación: 2015.

DOI/ISSN: 10.1021/0888-5885.

2. AUTOR/ES (p.o. de firma): *A. Arevalo-Bastante, M.A. Alvarez-Montero, J. Bedia, L.M. Gómez-Sainero, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: Gas phase hydrodechlorination of mixtures of chloromethanes with activated carbon-supported platinum catalysts.

NOMBRE DE LA REVISTA: Applied Catalysis B: Environmental.

Volumen: 179.

Páginas: 551-557.

Editorial: ELSEVIER SCIENCE BV/AMSTERDAM, NETHERLANDS.

Año de publicación: 2015.

DOI/ISSN: 10.1016/0926-3373.

3. AUTOR/ES (p.o. de firma): *M. Martin-Martinez, L.M. Gómez-Sainero, J. Bedia, A. Arevalo-Bastante, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: Enhanced activity of carbon-supported Pd-Pt catalysts in the hydrodechlorination of dichloromethane.

NOMBRE DE LA REVISTA: Applied Catalysis B: Environmental.

Volumen: 184.

Páginas: 55-63.

Editorial: ELSEVIER SCIENCE BV/AMSTERDAM, NETHERLANDS.

Año de publicación: 2016.

DOI/ISSN: 10.1016/0926-3373.

4. AUTOR/ES (p.o. de firma): *J. Bedia, A. Arevalo-Bastante, J.M. Grau, L.A. Dosso, J.J. Rodriguez, A. Mayoral, I. Diaz, L.M. Gómez-Sainero.*

TÍTULO: Effect of the molar ratio of Pd-Pt on sulfated zirconia in the gas phase hydrodechlorination of chloromethanes.

NOMBRE DE LA REVISTA: Chemical Engineering Journal.

Año de publicación: Enviada.

5. AUTOR/ES (p.o. de firma): *A. Arevalo-Bastante, M. Martin-Martinez, M.A. Álvarez-Montero, J.J. Rodriguez, L.M. Gómez-Sainero.*

TÍTULO: Effect of reduction temperature of carbon supported-metallic catalysts in the hydrodechlorination of dichloromethane.

NOMBRE DE LA REVISTA: Catalysis Today.

Año de publicación: Enviada.

6. AUTOR/ES (p.o. de firma): *A. Arevalo-Bastante, S. Omar, J. Palomar, L.M. Gómez-Sainero, M.A. Álvarez-Montero, J.J. Rodriguez.*

TÍTULO: Study of the interaction of the chloromethane and hydrogen with the metallic species in precious metals supported catalysts for the hydrodechlorination of dichloromethane and chloroform.

-EN PREPARACIÓN-